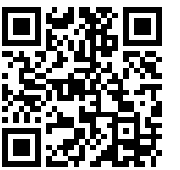
This is a reproduction of a library book that was digitized by Google as part of an ongoing effort to preserve the information in books and make it universally accessible.

Google™ books

https://books.google.com



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Digitized by Google

PHYSICAL SCIENCES LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
RIVERSIDE

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

v.7
part 2

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

7

ZU

BERLIN.

(REDACTEUR: H. WICHELHAUS.)

SIEBENTER JAHRGANG.

JULI — DECEMBER.

PT2

BERLIN
FERD. DÜMMLERS VERLAGSBUCHHANDLUNG
HARRWITZ UND GOSSMANN
1874.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 13. Juli 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. J. M. Pitman, Universitätslaboratorium;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Ferdinand Rhien, Professor an der Industrieschule zu Kaiserslautern,

Dr. Julius Strauss, Lehrer a. d. Handelsschule in Nürnberg,

Hermann Meyer, Lehrer an der Gewerbeschule in Zweibrücken,

Otto Heinrich, Assistent am chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu München,

Friedr. Kessel,
Ernst Waldschmidt,
Richard Sauer,
Franz Zeidler,
} Universitäts-Laboratorium zu Würzburg,

Dr. Leop. Rügheimer in Meiningen,

Ad. Grätzel, Fabrikbesitzer in Hannover,

C. Gehle, Chemiker der Zuckerfabrik in Prerau (Mähren),

Dr. H. Maus, Assistent am Univ.-Laborat. zu Freiburg,

A. Broglie,
F. Mertitsch,
W. v. d. Beeck,
C. Pauls,
Dr. L. Siegfried,
Dr. M. Haag,
Dr. F. Suckert,
F. Hermer,
O. Dörrenberg,
A. Carbach,
} Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i./Br.,

— Schade, stud. chem., Univ.-Laborat. in Leipzig,

Max Pauly in Florenz, Stagione Avezzo Cesa vicina.

A 21702 be. M9963 1551
Digitized by Google

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Fr. Mohr: Chemische Toxicologie. Braunschw., Vieweg, 1874. (Vom Hrn. Verf.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 12, 13.
Schrauf: Untersuchung eines neuen Minerals, des Veszelyit. (Abdruck aus den Sitzungsber. der K. Akademie der Wissensch. zu Wien; vom Hrn. Verf.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 172. Heft 3.
Journal für praktische Chemie. Heft 9, 10.
Chemisches Centralblatt. No. 25, 26, 27.
Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 5.
Archiv der Pharmacie. Juni.
Deutsche Industriezeitung. No. 26, 27, 28.
Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Bd. 69. Heft 1.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 9.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 23—26.
Revue scientifique. No. 52. *4ième année. 2e série.* No. 1.
Moniteur scientifique. Juillet.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXII. No. 1.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 5.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. No. 6.
Journal of the Chemical society. June

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 6.
Comptes rendus. No. 24—26.

Mittheilungen.

275. Ferdinand Braun: Ueber die galvanische Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze.

(Eingegangen am 5. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn sich bis jetzt aus den zahlreichen Bestimmungen, welche über die galvanische Leitungsfähigkeit von Salzlösungen vorliegen, kein Zusammenhang mit den sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften erschliessen lässt, so kann die Ursache darin gesucht werden, dass die Bedingungen, unter denen man operirte, nicht einfach genug sind. In der That sind kaum complicirtere Verhältnisse denkbar, als sie bei einer Salzlösung geboten werden: der eine Stoff, das Lösungsmittel, ein Körper, von dem noch unentschieden ist, ob er in absolut reinem Zustande überhaupt den Strom leitet, der andere Körper in Bezug auf sein Verhalten gegen den Strom für sich fast gänzlich unbekannt. Dazu kommt unsere Unkenntniss über die Constitution von Lösungen. Theilt sich der Strom nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten unter die Stoffe, oder bilden sich neue complicirtere Moleküle mit ganz anderen Eigenschaften? Unsere Vorstellungen, wie die Leitung des Stromes erfolgt, werden sehr hypothetisch,

Digitized by Google

wenn man nicht sagen will, dass sie uns gänzlich verlassen. Will man also eine Andeutung bekommen, welche sonstigen Eigenschaften des Elektrolyten mit seiner galvanischen Leitungsfähigkeit parallel laufen können, so ist man in Ermangelung von chemisch einfachen bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch leitenden Stoffen gezwungen, zu geschmolzenen Salzen überzugehen. Hält man dabei die Temperatur möglichst in der Nähe des Schmelzpunktes, so hat man gleichzeitig einen durch die Natur des Körpers gegebenen festen Temperaturpunkt, welcher unabhängig von thermometrischen Messungen ist und den Vortheil einschliesst, dass sich alle untersuchten Körper wenigstens in einer Beziehung unter analogen physikalischen Verhältnissen befinden.

Obschon sich viele und darunter die besten Experimentatoren in qualitativen Untersuchungen mit diesem Gebiete beschäftigt haben, so liegen doch zuverlässige numerische Bestimmungen nicht vor, und selbst, was die qualitativen Angaben betrifft, so ist bezeichnend, dass sich dieselben gerade in diesem Gebiete mehrfach widersprechen und selbst Beobachtungen von Faraday von späteren Beobachtern nicht bestätigt worden sind. Die Zahlen Matteucci's, die einzigen, welche existiren, sind mit Methoden bestimmt, deren Fehlerquellen so bedeutend und vor Allem auch so veränderlich je nach der Natur des zu untersuchenden Körpers sind, dass selbst das relative Leitungsvermögen sich nur unsicher damit konnte ermitteln lassen. Ausserdem fehlen alle genaueren Angaben über die Art der Ausführung, die Dimensionen der benutzten Salzmasse etc., sodass man sich gar kein Urtheil über die mögliche Genauigkeit bilden kann.

Ich übergehe hier die Besprechung einer Reihe von anomalen Erscheinungen, welche auftreten, wenn ein Strom einen geschmolzenen Elektrolyten durchfliesst, dessen Temperatur im Allgemeinen an verschiedenen Stellen verschieden sein wird, und bemerke nur, dass die in Folgendem mitgetheilten Zahlen gewonnen wurden mittelst Methoden, welche sich nach einer ausgedehnten Voruntersuchung als wesentlich frei von den Fehlern erwiesen, die in Folge der angedeuteten anomalen Erscheinungen auftreten und eine diesen Messungen eigenthümliche, sehr erhebliche Schwierigkeit ausmachen. Desgleichen muss ich in Betreff der Versuchsanordnung, der benutzten Methoden, sowie detaillirter numerischer Angaben auf die ausführlichere Abhandlung verweisen, welche in Pogg. Ann. erscheinen wird. Ich theile von den Resultaten mit, was mir von allgemeinerem Interesse, namentlich auch in physikalisch-chemischer Beziehung, zu sein scheint, und bemerke nur noch, dass die Zahlen meistens mittelst mehrerer Methoden bestimmt wurden und das Mittel von durchschnittlich je 20, von einander unabhängigen Messungen sind.

Ich gebe in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der

Digitized by Google

Leitungsfähigkeiten mit einer Reihe Constanten, welche sich auf andere physikalische Eigenschaften der geschmolzenen Salze beziehen. Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers ist (statt wie bei Vergleichung mit Metallen = 1) hier gleich 100 Millionen angenommen. Die Substanzen sind nach abnehmender Leitungsfähigkeit geordnet; bei einigen konnte blos ihre Stellung in der Reihe bestimmt werden.

	Specifische Leitungsfähigkeit. (Hg = 100 Mill.)	Spec. Gew. beim Schmelzpunkt.	Capillarconstanten $\alpha^{mgr.}$	Capillarconstanten $a^{2\,\square mm}$	Molekulargewicht.	Molekularvolum beim Schmelzpunkt.
1. $PbCl_2$ . . .	32200	5.802*	—	—	278	47.9
2. $NaNO_3$ . .	11475	1.878*	8.03	8.55	85	45.3
3. $AgNO_3$ . .	8688	4.355*	—	—	170	33.8
eben erstarrt	4120	—	—	—	—	—
4. KCl	—	1.612	7.06	8.76	74.5	46.2
5. NaCl . . .	8660	1.612	6.78	8.41	58.5	36.3
6. KNO_3 . . .	6500	1.702	7.11	8.35	101	59.3
7. KJ	—	2.497	6.04	4.84	166	66.5
8. Na_2SO_4 . .	3680	2.104	18.55	17.64	119	56.6
9. $SrCl_2$ . . .	2260	2.770	11.33	8.18	158.5	57.2
10. Na_2CO_3 .	—	2.041	18.25	17.88	106	51.9
11. K_2CO_3 . .	2150	2.00	16.33	16.33	138	69.0
12. $ZnCl_2$						
eben geschmolzen	85.9	—	—	—	136.2	—
eben erstarrt .	8.68	—	—	—	—	—

* bedeutet das spec. Gewicht bei 0° C.

α bedeutet die Capillarconstante, d. h. den in Milligrammen gemessenen Zug in der Richtung der Tangente, welcher in Folge der gegenseitigen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle ausgeübt wird auf eine in der Oberfläche gelegene Molekülreihe von 1^{mm} Länge.

a^2 bedeutet die von Quincke als specifische Cohäsion bezeichnete Grösse $= \frac{2\alpha}{\sigma}$, wenn σ das specifische Gewicht ist.

Die drei Constantenreihen α, a^2 und σ sind den Untersuchungen von Quincke entnommen.

Schliesslich habe ich noch angegeben das Molekulargewicht und das Molekularvolum bei der Schmelztemperatur.

Zwischen allen in Betracht gezogenen Eigenschaften zeigt sich keine durchgängige Beziehung.

Besonders überraschend scheint es mir, dass Bleichorid und Zinkchlorid, zwei sich sonst ziemlich nahe stehende Körper, gerade den grössten Unterschied im Leitungsvermögen zeigen. Danach scheint für geschmolzene Salze auch der Einfluss der Zähigkeit nicht mehr so erheblich zu sein, als man bei Salzlösungen aus theoretischen Vorstellungen und experimentellen Untersuchungen anzunehmen Grund

Digitized by Google

hat. Man wird also wohl nicht wagen dürfen, aus der Zähigkeit der Salze einen auch nur entfernt zutreffenden Schluss auf die Bewegungshindernisse zu machen, welche nach der üblichen Vorstellungsweise den von Molekül zu Molekül wandernden Atomen entgegenstehen.

Vergleicht man schliesslich die Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze mit derjenigen ihrer wässerigen Lösungen, so zeigt sich auch hier kein durchgängiger Parallelismus zwischen beiden. Allerdings leiten in einzelnen Fällen die Lösungen des besser leitenden Salzes gleichfalls besser; aber die abnorme Stellung des Chlorzinks deutet schon darauf hin, dass eine durchgehende Beziehung nicht zu erwarten steht, wie sich auch aus einer näheren Vergleichung in der That ergiebt.

Im Allgemeinen übersteigen die Leitungsfähigkeiten geschmolzener Salze diejenigen ihrer Lösungen. Leitungsfähigkeiten, wie 32200 bei Chlorblei sind bei Lösungen nicht bekannt; auch diejenige des salpetersauren Natrons ist so gross, wie diejenige der bestleitenden Schwefelsäure bei 60° C. Dagegen steht wieder $ZnCl_2$ sehr unter den Lösungen im Allgemeinen sowohl, als auch insbesondere seiner eigenen wässerigen Lösung.

Fasst man Alles zusammen, so kann man sagen:

Die Zahlen für die Leitungsfähigkeit geschmolzener Salze sind — ein mir unerwartetes Resultat — von derselben Grössenordnung, wie diejenigen für Salzlösungen. Bezogen auf Quecksilber als 100 Millionen, in welchem Masse die Leitungsfähigkeit der bestleitenden Schwefelsäure (gleichzeitig der beste elektrolytische, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Leiter) = 7700 ist, liegen die Zahlen zwischen 32000 ($PbCl_2$) und 88 ($ZnCl_2$); während also die Leitungsfähigkeit des Chlorbleis viermal diejenige der bestleitenden Schwefelsäure übertrifft, ist diejenige des Chlorzinks 88mal geringer. Das Chlorblei leitet nur 3120mal schlechter als Quecksilber bei 0° C, das Zinkchlorid 1136000mal schlechter.

Ein Zusammenhang der galvanischen Leitungsfähigkeit mit sonstigen physikalischen Eigenschaften (Cohäsion, Schmelzpunkt, specifischem Gewicht, Zähigkeit) oder mit chemischen Eigenschaften (Molekulargewicht, Molekularvolum, Valenz der Metalle des Salzes, Zersetzungswärme) ist nicht erkennbar. Nicht einmal das lässt sich durchgehends sagen, dass die besser leitenden geschmolzenen Salze auch besser leitende Lösungen geben, mögen in gleichen Voluminibus der Lösung gleiche Gewichte oder gleiche Volumina Salz aufgelöst sein. Will man nach der gebräuchlichen Vorstellungsweise annehmen, durch die Anziehung des Lösungsmittels sei dasselbe geleistet, was in den obigen Versuchen durch die Wärme geschehen ist, nämlich eine Verflüssigung des Salzes herbei-

Digitized by Google

geführt, so kann dann an eine Vertheilung des Stromes unter Lösungsmittel und Salz nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten nicht mehr gedacht werden, mag man voraussetzen, das Salz ginge in die Lösung ein mit der Leitungsfähigkeit, welche ihm im geschmolzenen Zustande zukommt, oder mit einer wegen der niedrigeren Temperatur geringeren Leitungsfähigkeit. Dass die erste Voraussetzung nicht ausreicht, zeigen Vergleichungen der Leitungsfähigkeit von verschiedenen Salzen mit denen ihrer Lösungen; dass die zweite ungenügend ist, ergiebt sich, wenn man die Leitungsfähigkeit desselben Salzes im geschmolzenen Zustand zusammenstellt mit derjenigen seiner Lösung. Für $ZnCl_2$ z. B. müsste man sogar eine Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit Erniedrigung der Temperatur annehmen. Man wird so zu der Annahme hingedrängt, dass sich in der Lösung neue complicirtere Moleküle bilden, welche mit ganz anderen Eigenschaften begabt sind, und denen die Rolle des Elektricitätsübertragers zufällt. Allerdings ist diese Vorstellung vorerst nicht weiter controlirbar, nachdem sich selbst unter den theoretisch einfachsten Bedingungen herausgestellt hat, dass die elektrolytische Leistungsfähigkeit, wenn überhaupt durch die bis jetzt der Beobachtung zugänglichen, bezw. untersuchten Eigenschaften des Körpers ausdrückbar, so doch jedenfalls eine äusserst complicirte Function derselben ist.

Würzburg, 2. Juli 1874.

---

276. J. Tscherniak: Notiz über tertiäres Nitrobutan.

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Genöthigt, meine Arbeiten auf einige Zeit einzustellen, erlaube ich mir die bisher erhaltenen Resultate in Kurzem mitzutheilen. Ich habe das tertiäre Nitrobutan dargestellt, um zu sehen, ob es die für die anderen Nitrokörper charakteristischen Derivate, Bromderivate und eine Nitrolsäure, geben kann. Das tertiäre Nitrobutan wurde aus dem entsprechenden Jodür durch Behandlung mit $AgNO_2$ erhalten. Es entweicht dabei sehr viel Isobutylen nebst Oxyden des Stickstoffs, und es bildet sich viel H_2O und Salpetrigäther neben einer kleinen Menge eines Nitrokörpers, den ich noch nicht vollkommen frei von seinen Isomeren erhalten konnte. Die Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung constatirt:

	Berechnet für $C_4H_9NO_2$.	Gefunden.
C	46.60	46.82
H	8.74	8.97.

Bei der Reduction mit Eisen und Essigsäure und Destillation mit KOH entweicht wiederum viel Isobutylen, das mit Brom ein farbloses Oel

Digitized by Google

gab, und es geht, neben viel NH_3, eine kleine Menge Butylamin über, dessen Platinsalz von Platinsalmiak getrennt und analysirt wurde:

Berechnet für Butylaminplatinchlorid.		Gefunden.
Pt	35.35	34.99.

Wie vorauszusehen, giebt das tertiäre Nitrobutan, auf bekannte Art behandelt, weder Bromderivat, noch Nitrolsäure. Ich beabsichtige, grössere Mengen desselben darzustellen und werde dann Näheres über physikalische Eigenschaften und chemisches Verhalten mittheilen.

Prof. V. Meyer's Laboratorium, Zürich, den 3. Juli 1874.

---

277. Adolph Baeyer und Heinrich Caro: Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Dimethylanilin und über Nitrosophenol.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Zur Darstellung des salzsauren Nitrosodimethylanilins bringt man zweckmässig 50 Theile Dimethylanilin, 100 concentrirte Salzsäure und 750 Theile eines Gemisches von 1 vol. Salzsäure mit 2 vol. Alkohol zusammen, kühlt stark mit Eis ab und setzt dann 100 Theile salpetrigsaures Amyl hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von gelben Nadeln, welche die Flüssigkeit breiartig erfüllen; nimmt die Menge derselben nicht mehr zu, so bringt man sie auf ein Luftpumpenfilter und wäscht mit Aether-Alkohol aus.

Man erhält so ohne Weiteres, und zwar so gut wie quantitativ, reines salzsaures Nitrosodimethylanilin in Gestalt kleiner, schwefelgelber Nadeln. Es schmilzt bei 177° und scheint sich dabei zu zersetzen.

Rührt man die salzsaure Base mit Wasser an und setzt kohlensaures Kali hinzu, so scheidet sich die reine Base in grünen Blättern ab. Zur Isolirung derselben extrahirt man mit Aether und verdunstet diesen, das Nitrosodimethylanilin bleibt dann in grossen, grünen Blättern zurück, die bei 92° schmelzen und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind.

Die andern Salze lassen sich mit der freien Base sehr leicht bereiten, setzt man z. B. zu einer ätherischen Lösung derselben Salpetersäure oder Schwefelsäure, so fallen die betreffenden Salze in feinen gelben Nadeln nieder.

Durch Kochen mit Natronlauge wird das Nitrosodimethylanilin quantitativ in Nitrosophenol und Dimethylanilin nach der schon mitgetheilten Gleichung:

$$C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO)OH + N(CH_3)_2H$$

gespalten.

Digitized by Google

Man verfährt zweckmässig so, dass man 90 Theile Wasser mit 10 Natronlauge vom sp. G. 1.25 in einem mit Kühler versehenen Kolben zum Sieden erhitzt und dann unter Lüftung des Stopfens 2 Theile der salzsauren Base in kleinen Portionen einträgt, indem man immer wartet, bis die in Oeltropfen ausgeschiedene Base sich zum grössten Theil gelöst hat. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die dunkelgrüngelbe Farbe ganz verschwunden und in rothgelb übergegangen ist, was nach kurzer Zeit stattfindet. Während des Kochens geht der grösste Theil des gebildeten Dimethylanilins mit den Wasserdämpfen über, man legt deshalb Salzsäure vor. Zur Reinigung des Dimethylanilins braucht das so erhaltene salzsaure Salz nur durch Kali zersetzt zu werden. Obgleich aus der Natur der Reaktion hervorgeht, dass das Dimethylamin rein sein muss, oder höchstens durch auf secundärem Wege entstehendes Ammoniak verunreinigt sein könnte, wurden doch die üblichen Controlversuche gemacht. Die wasserfreie Base mischt sich ohne Abscheidung einer Spur von einem festen Körper mit Oxaläther, das Product löst sich leicht und vollsändig in Wasser und siedet bei 250 — 260 °, ist also Dimethyloxaminsäureäthyläther. Die daraus abgeschiedene Base giebt prachtvolle lange Prismen des Platinsalmiaks des Dimethylamins vom richtigen Platingehalt.

Man kann sich auf diese Weise das Dimethylamin leicht pfundweise in absoluter Reinheit verschaffen, da die Operation in jedem Maassstabe ausgeführt werden kann.

Um das Nitrosophenol zu gewinnen, kühlt man die zurückgebliebene Flüssigkeit stark ab, säuert schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, extrahirt mit Aether und destillirt die dunkelgrüne Lösung beinahe vollständig ab. Es scheidet sich dabei noch in der Wärme das Nitrosophenol als braune, blättrige Krystallmasse ab, die von der geringen Menge der ätherischen Mutterlauge getrennt wird. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet es sich in grossen braunen Blättern ab, welche Hr. Dr. C. Hintze gemessen hat. Wir verdanken seiner Güte folgende Mittheilungen darüber:

„Krystallsystem: Rhombisch.
Axenverhältniss: Brachydiagonale (a)
zu Makrodiagonale (b)
zu Vertikale (c)

$$a : b : c = 0.59264 : 1 : 2.4691.$$

Beobachtete Flächen: $p = \infty\ P = (a : b : \infty\ c)$
$o = P = (a : b : c)$
$c = oP = (\infty\ a : \infty\ b : c)$
$b = \infty\ \breve{P}\infty = (\infty\ a : b : \infty\ c)$

$p : p = 118^0\ 41'\ 40''$
$o : o = 120^0\ 5'\ 40''.$

Digitized by Google

Die Krystalle, von bräunlicher Farbe und ziemlich durchsichtig, sind nach der Basis *c* dünn tafelartig ausgebildet und fast immer zu Zwillingen nach dem Prisma *p* verwachsen."

Das Nitrosophenol schmilzt nicht unzersetzt, zwischen 120 und 130° zersetzt es sich plötzlich unter schwacher Verpuffung. In Wasser ist es ziemlich, in verdünnter Natronlauge leicht löslich, aus letzterer fällen Säuren das Nitrosophenol als hellbräunlichen Niederschlag, concentrirte Natronlauge dagegen das Natronsalz in rothbraunen Nadeln.

Das Nitrosophenol geht durch Oxydation in Isonitrophenol, durch Reduction in Amidophenol über.

Uebergiesst man Nitrosophenol mit wenig concentrirter Salpetersäure unter starker Abkühlung, so löst es sich im ersten Moment mit rothbrauner Farbe; die Flüssigkeit entfärbt sich aber sofort wieder und erstarrt unter Ausstossung von rothen Dämpfen zu einem Brei von farblosen Nadeln, die aus absolut reinem Isonitrophenol bestehen. Das Nitrophenol löst sich in heissem Wasser sehr leicht zu einer farblosen Flüssigkeit und scheidet sich daraus zuerst in Oeltropfen aus, die zu einer aus Nadeln bestehenden Masse erstarren, während sich in der darüber stehenden Flüssigkeit lange, spinnengewebartige, farblose Nadeln bilden, kurz ganz das Verhalten des Isonitrophenols. Der Stickstoffgehalt ist berechnet 10 pCt, gef. 9.8 pCt. Der Schmelzpunkt, wie gefordert, 114°. Es löst sich in Kalilauge mit goldgelber Farbe und scheidet auf Zusatz einer grösseren Menge das Kalisalz in gelben Nadeln ab.

Bei der beschriebenen Bildung des Isonitrophenols kann man zweifelhaft sein, ob die Salpetersäure die Nitrosogruppe verdrängt, oder ob sie dieselbe zur Nitrogruppe oxydirt. Bei der folgenden Reaction findet aber unzweifelhaft ein Uebergang der Nitroso- in die Nitrogruppe statt. Trägt man in eine kochende Lösung von Nitrosophenol in Kalilauge eine wässrige Lösung von Ferricyankalium ein, so geht nach hinreichendem Zusatz die rothbraune Farbe in Gelb über. Extrahirt man nun die verdünnte und nach dem Abkühlen mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit mit Aether, so erhält man eine reichliche Quantität von Isonitrophenol mit allen charakteristischen Eigenschaften.

Nitrosophenol wird andererseits durch Zinn und Salzsäure sehr leicht in Amidophenol übergeführt. Uebergiesst man Nitrosophenol und granulirtes Zinn mit Wasser und setzt dann ein wenig Salzsäure hinzu, so wird es beim Umschütteln ohne jede Gasentwicklung unter starker Erwärmung zu Amidophenol reducirt. Um die Reaction ganz zu Ende zu führen, setzt man zuletzt mehr Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit bis zum Kochen, entfernt dann das Zinn auf die übliche Weise und erhält so grosse, farblose Krystalle von salzsaurem

Digitized by Google

Isoamidophenol. In Wasser gelöst, fällt kohlensaures Kali daraus das Amidophenol in farblosen glänzenden kleinen Krystallen, die sich sehr schnell bräunen.

Das Nitrosophenol verhält sich also genau so, wie die einzigen mit Sicherheit bekannten Nitrosoverbindungen, in denen NO an Kohlenstoff gebunden ist, nämlich wie die von dem Einen von uns beschriebene Violursäure und Nitrosomalonsäure. In der That geht die Violursäure (Nitrosomalonylharnstoff) durch Behandeln mit Salpetersäure in Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) und durch Reduction in Uramil (Amidomalonylharnstoff) über.

Ausser diesen beiden typischen Reactionen giebt das Nitrosophenol noch Veranlassung zu vielen anderen interessanten Erscheinungen. Am auffallendsten ist sein Verhalten gegen Phenol. Löst man es in Ueberschuss von letzterem auf und bringt dann wenig concentrirte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Masse schön dunkelkirschroth und giebt dann mit Wasser und Kalilauge versetzt eine prachtvoll blaue Flüssigkeit: die Liebermann'sche Reaction. Auf diesem Wege wird es unzweifelhaft gelingen, die schönen von Liebermann entdeckten Farbstoffe aufzuklären, für jetzt sei nur bemerkt, dass die Reaction höchst wahrscheinlich so vor sich geht:

$$\begin{matrix} & C_6H_4OH \\ N & \\ & O \end{matrix} + C_6H_5(OH) = \begin{matrix} & C_6H_4(OH) \\ N & \\ & C_6H_4(OH) \\ & OH. \end{matrix}$$

Der so entstandene farblose Körper giebt dann vermuthlich durch Oxydation oder weitere Condensation den Farbstoff. Weselsky's Diazoresorcin entsteht offenbar in ähnlicher Weise aus Nitrosoresorcin und Resorcin:

$$2\,C_6H_3(NO)(OH)_2 + C_6H_4(OH)_2 = C_{18}N_2H_{12}O_6 + 2\,H_2O.$$

Auch die Bildung des Amidazobenzols aus Diazoamidobenzol lässt sich leicht durch das Auftreten eines Nitrososubstitutionsproduktes erklären, wenn man annimmt, dass das Diazobenzol sich in das isomere Nitrosoanilin umlagert, welches dem oben beschriebenen dimethylirten Nitrosoanilin entspricht, und nachher auf das vorhandene Anilin einwirkt. Dem Stande unserer Kenntnisse entsprechen folgende Formeln:

$$C_6H_5N.N(OH) = C_6H_4(NH_2)(NO)$$
$$C_6H_4(NH_2)(NO) + C_6H_5(NH_2) = C_6H_4(NH_2)NNC_6H_5 + H_2O.$$

In der vorigen Mittheilung haben wir gesagt: „Nitrosophenol kann also bei Gegenwart von Salpetersäure nicht existiren, und es erklärt sich dadurch der eigenthümliche Umstand, dass salpetrigsäurehaltige Salpetersäure mit Phenol nicht Nitrosophenol liefert.“ Dem ist

Digitized by Google

jetzt noch hinzuzufügen: „Nitrosophenol kann bei Gegenwart von starken Säuren auch nicht neben Phenol existiren", um die Bedingungen zu erhalten, unter denen Nitrosophenol direct mit Phenol und salpetriger Säure dargestellt werden kann.

In der That gelingt es nach folgender Vorschrift leicht, aus Phenol Nitrosophenol zu machen und zwar so gut wie quantitativ, wenn man die nothwendigen Verluste berücksichtigt.

5 Theile Phenol und 20 salpetrigsaures Kali werden in 1000 Theilen Wasser gelöst, mit Eiswasser möglichst abgekühlt und mit 10—12 Theilen mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnter gewöhnlicher Essigsäure in kleinen Portionen unter Umschütteln versetzt. Nach 12—16stündigem Stehen filtrirt man die braune Flüssigkeit von einer geringen Menge ausgeschiedener Harztröpfchen ab und extrahirt mit Aether. Die dunkelgrüngelbe ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reichliche Mengen von Nitrosophenol. Würde man den Aether abdestilliren, so könnte noch unzersetzt vorhandenes Phenol und vom Aether aufgenommene salpetrige Säure zersetzend einwirken, wie oben angegeben ist, und dies ist offenbar auch der Grund gewesen, weshalb frühere Versuche verschiedener Experimentatoren kein Resultat gegeben haben. Es wurde daher der ätherische Auszug mit concentrirter Natronlauge geschüttelt, die breiartige, rothbraune Nadeln enthaltende Masse auf Thonplatten gebracht und darauf gelassen, bis alle Flüssigkeit eingesaugt war. Etwa vorhandenes Phenol, salpetrige und Salpetersäure werden auf diese Weise entfernt, und es hinterbleibt beinahe reines Nitrosophenolnatrium. Das Natronsalz wird darauf in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure das Nitrosophenol ausgefällt und etwas ausgewaschen. Der Niederschlag wird in heissem Wasser schnell gelöst, die Flüssigkeit abfiltrirt, erkaltet und mit Aether extrahirt. Beim Abdestilliren desselben hinterbleibt eine reichliche Menge von reinem Nitrosophenol.

Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Phenol in der Kälte stattfinden, erklären sich jetzt auch vollständig. Bekanntlich entstehen dabei drei Produkte: flüchtiges Nitrophenol, Isonitrophenol und harzartige Materien, welche von kochender Salpetersäure schliesslich in Pikrinsäure übergeführt werden können. Nach dem Obigen ist es wahrscheinlich, und es soll durch den Versuch controlirt werden, dass salpetrigsäurefreie Salpetersäure nur flüchtiges Nitrophenol liefert, während die salpetrige Säure Nitrosophenol, das der Hydrochinonstellung entspricht, erzeugt. Dieses Nitrosophenol wird einerseits von Salpetersäure in Isonitrophenol umgewandelt, andrerseits giebt es unter gleichzeitiger Einwirkung von noch unzersetztem Phenol harzartige, braune Substanzen, die vermuthlich mit den Liebermann'schen Farbstoffen in Zusammenhang stehen.

Digitized by Google

Wir sind damit beschäftigt, das Nitrosophenol einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen und beabsichtigen auch die Nitrosoderivate der andern Phenole darzustellen.

Strassburg, den 4. Juli 1874.

---

278. Adolf Baeyer und Heinrich Caro: Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die synthetische Bildung von Anthracenderivaten ist in letzter Zeit so vielfältig beobachtet worden, dass die Auffindung neuer Wege zu diesem Ziele nicht mehr überraschen kann; indessen bieten die folgenden Mittheilungen doch einiges Interesse dar, weil sie die von Grimm und dem Einen von uns[1]) als vereinzelte Thatsache beobachtete Entstehung des Chinizarins aus Hydrochinon und Phtalsäure zu einer allgemeinen Reaction erheben und dadurch erlauben, in die Natur der Anthrachinonderivate tiefer einzudringen, als es bisher möglich war.

Die Phtalsäure wirkt, wie a. a. O. auseinandergesetzt ist, in zwei verschiedenen Verhältnissen auf Phenole ein, indem ein Molekül Phtalsäure sich entweder mit 2 Molekülen Phenol zu einem Phtaleïn oder mit einem Phenol zu einem Anthrachinonabkömmling verbindet. Diese beiden Reactionen waren damals nur beim Hydrochinon beobachtet, während von den übrigen Phenolen nur die Phtaleïne bekannt waren; jetzt ist die Antrachinonbildung auch beim Phenol und auch beim Brenzkatechin festgestellt. Die Bedingungen, unter denen diese Erscheinungen vor sich gehen, sind: höhere Temperatur, mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel; bei mässigem Gebrauche dieser Agentien entstehen Phtaleïne, bei gesteigertem Anthrachinone. Die Phenole theilen sich indessen ihrem Verhalten nach in 2 Klassen; Resorcin und Pyrogallussäure geben schon ohne Anwendung von Schwefelsäure Phtaleïne, es ist aber bisher nicht möglich gewesen, daraus Anthrachinon herzustellen; Phenol, Hydrochinon und Brenzkatechin dagegen wirken auf Phtalsäure erst nach Zusatz von Schwefelsäure ein, erzeugen dann aber je nach den Verhältnissen sowohl Phtaleïne, als auch Anthrachinone.

I. Phtalsäure und Phenol.

Erwärmt man Phenol mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure gelinde, so färbt sich die Flüssigkeit rothgelb, unter

[1]) Diese Berichte VI, 506.

Digitized by Google

Bildung von Phenolphtaleïn, welches bei Zusatz einer hinreichenden Menge von Schwefelsäure ohne Aenderung der Farbe in Phenolphtaleïnsulfosäure übergeht. Erhitzt man nun stärker, so verschwindet diese Färbung und macht erst einer dunkelrothen, dann braungelben Platz, welche mit der Dauer der Einwirkung und der Höhe der Temperatur zunimmt. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich jetzt gelbe oder bräunliche Flocken ab, die nach dem Auswaschen mit Wasser ein dem Monooxyanthrachinon ähnliches Verhalten zeigen. Die Bildung des Phenolphtaleïns ist für diese Reaction unwesentlich, da Phenol zu einem hinreichend heissen Gemisch von Phtalsäure und Schwefelsäure gebracht, dasselbe Verhalten zeigt, ohne vorher durch das Phtaleïn hindurchzugehen. Da ferner Phenolsulfosäure, Phenoldisulfosäure und Oxysulfobenzid ein gleiches Ergebniss liefern, so kann man annehmen, dass das Phenolphtaleïn beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Phtalsäure und eine Sulfosäure des Phenols zerfällt, welche Substanzen bei höherer Temperatur allmälig, unter Verdrängung der Sulfogruppe durch die Phtalsäure, zu Oxyanthrachinon zusammentreten. Diese Reactionen würden folgenden Gleichungen entsprechen:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$$
$$C_{20}H_{14}O_4 + 4SO_4H_2 = C_8H_4O_3 + 2C_6H_6S_2O_7 + 3H_2O$$
$$C_8H_4O_3 + C_6H_6S_2O_7 + H_2O = C_{14}H_8O_3 + 2SO_4H_2.$$

Anisol verhält sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Phtalsäure ebenso wie Phenol, indem die Methoxyl- in die Hydroxylgruppe verwandelt wird. Selbst Anissäure gibt Oxyanthrachinon unter Abspaltung der Kohlensäure und der CH_2-Gruppe. Weniger merkwürdig ist die Entstehung des Oxyanthrachinons aus Salicylsäure, da diese Säure beim Erhitzen mit Schwefelsäure bekanntlich sehr leicht in Phenol und Kohlensäure zerfällt. Zu erwähnen ist aber, dass die Reaction, besonders bei Anwendung von kleinen Mengen, glatter verläuft, als beim Phenol selbst.

Hiernach ist es also möglich, aus den drei isomeren Oxybenzoësäuren Anthrachinonderivate darzustellen, nur muss bei der Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure Phtalsäure hinzugezogen werden, während die Oxybenzoësäure nach Barth allein schon Anthraflavon liefert:

$$\underset{\text{Salicylsäure oder Paraoxybenzoësäure.}}{C_7H_6O_3} + C_8H_4O_3 = \underset{\text{Oxyanthrachinon.}}{C_{14}H_8O_3} + CO_2 + H_2O$$

$$\underset{\text{Oxybenzoësäure.}}{2C_7H_6O_3} = \underset{\text{Anthraflavon.}}{C_{14}H_8O_4} + 2H_2O$$

Das aus Phenol erhaltene Oxyanthrachinon ist kein einheitlicher Körper, sondern besteht aus zwei isomeren Verbindungen, die in wechselnden Verhältnissen auftreten. Man erkennt dies sogleich an dem Verhalten gegen verdünntes Ammoniak und Barytwasser: der eine

Digitized by Google

Theil ist in beiden Lösungsmitteln leicht mit rothgelber Farbe löslich, der andere ist in Ammoniak beinahe unlöslich und giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Lack. Die erstere Substanz ist das bekannte Oxyanthrachinon, die letztere eine neue isomere Verbindung, das Erythroxyanthrachinon.

Oxyanthrachinon.

Zur Darstellung des Oxyanthrachinons aus dem Gemenge der beiden Isomeren wurde die Rohsubstanz zuerst mit verdünntem Ammoniak mehrmals ausgekocht, das dunkelrothe Filtrat mit Salzsäure versetzt und der ausgeschiedene gelbe Niederschlag nach dem Auswaschen mit kohlensaurem Baryt und viel Wasser mehrmals ausgekocht. Das dunkelrothgelbe Filtrat setzte beim Stehen unter Abschluss der Luft gelbe Nadeln ab, die zum grössten Theil aus Erythroxyanthrachinon bestanden; die davon abfiltrirte Flüssigkeit gab, mit Salzsäure versetzt, einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der beim Kochen compacter wurde und aus heissem Alkohol sich umkrystallisiren liess. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine verhältnissmässig nicht beträchtliche Menge vereinzelter Nadeln und Blättchen von rein schwefelgelber Farbe ab, die nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen gaben:

	$C_{14}H_8O_3$ Berechnet.	Gefunden.
C	75	75.2
H	3.6	3.8

und in allen Stücken mit dem von Graebe und Liebermann beschriebenen Oxyanthrachinon übereinstimmen.

Erythroxyanthrachinon.

Der in verdünntem Ammoniak unlösliche Theil wurde in heissem Alkohol gelöst und mit Barytwasser versetzt, der ausgeschiedene dunkelrothe Niederschlag nach dem Auswaschen mit Salzsäure behandelt und der so erhaltene gelbe Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit gelbrothen, dendritisch verwachsenen Nadeln, die nach dem Trocknen einen schönen rothgoldenen Glanz annehmen. Diese Substanz ist mit dem Oxyanthrachinon isomer, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	$C_{14}H_8O_3$ Berechnet.	Gefunden.		
C	75	74.7	74.2	73.8
H	3.6	3.7	3.7	3.7.

Der Kohlenstoffgehalt ist bei der zweiten und dritten Bestimmung wahrscheinlich deshalb zu gering gefunden, weil die Substanz sehr

Digitized by Google

leicht sublimirt und äusserst schwer vollständig zu verbrennen ist; in Bezug auf die Zusammensetzung kann übrigens hieraus nicht der geringste Zweifel anstehen, da das Dioxyanthrachinon nur 70 pCt. C. verlangt.

Die Eigenschaften der beiden Oxyanthrachinone weichen in vielen Beziehungen bedeutend von einander ab, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

Erythroxyanthrachinon.	Oxyanthrachinon.
Krystallisirt aus Alkohol in zusammengewachsenen pomeranzengelben Nadeln, in heissem Alkohol leichter löslich, als in kaltem.	Krystallisirt aus Alkohol in einzelnen rein schwefelgelben Nadeln oder Blättchen, in heissem Alkohol nicht viel leichter löslich, als im kalten.
Schmilzt bei 173 — 180°, fängt schon bei 150° an zu sublimiren und verdichtet sich in langen, rothgelben Nadeln von der Farbe des in sehr feinen Nadeln sublimirten Alizarins. Beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr verdichtet sich der Dampf in Oeltropfen.	Schmilzt bei 268—271°, sublimirt viel schwerer, in gelben Blättchen, auch beim schnellen Erhitzen im Reagensrohr.
In verdünnter Kalilauge leicht mit rothgelber Farbe löslich.	Ebenso.
In verdünntem Ammoniak beinahe unlöslich, in concentrirtem sehr wenig mit röthlicher Farbe.	In Ammoniak leicht mit rothgelber Farbe löslich.
Giebt mit Baryt- und Kalkwasser einen dunkelrothen, in Wasser beinahe unlöslichen Lack, der durch Kohlensäure zersetzt wird, zersetzt kohlensauren Baryt nicht beim Kochen mit Wasser.	Löst sich leicht in Baryt- und Kalkwasser mit rothgelber Farbe, löst kohlensauren Baryt beim Kochen mit Wasser auf.
Giebt mit Thonerde keine gefärbte Verbindung.	Ebenso.
In Alkohol und Aether mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich.	Ebenso.
Das Absorptionsspectrum der alkalischen Lösung zeigt nichts Bemerkenswerthes, das der Lösung in Schwefelsäure aber einen Streifen.	Die Absorptionsspectren der alkalischen Lösung und der Lösung in Schwefelsäure zeigen keinen Streifen.

Herr Professor Kundt, welcher die Güte gehabt hat, die beiden

Digitized by Google

Substanzen in optischer Beziehung zu vergleichen, theilt uns über das Verhalten der Lösungen in concentrirter Schwefelsäure Folgendes mit:

Steinheil'scher Spectralapparat, Natronlinie auf 172° der Scala gestellt.

Erythroxyanthrachinon.	Oxyanthrachinon.
Mittlere Concentration.	Mittlere Concentration.
Der blaue Theil des Spectrums ganz absorbirt. Grenze der Absorption ziemlich scharf bei 192°. Alsdann noch ein matter, aber deutlicher schmaler Absorptionsstreifen bei 185° im Grün.	Der blaue Theil des Spectrums ganz absorbirt. Grenze der Absorption bei 180°, nicht so scharf abgeschnitten. Kein Streifen zu sehen.
Ganz schwache Concentration.	Ganz schwache Concentration.
Es geht noch blau hindurch, das Maximum der Absorption liegt ungefähr bei 210°.	Der äusserste blaue Theil des Spectrums geht durch; Maximum der Absorption ungefähr bei 120°.

Das Erythroxyanthrachinon ist also durch das Vorhandensein eines Absorptionsstreifens im Spectrum der Schwefelsäurelösung leicht von dem in optischer Beziehung sonst sehr ähnlichen Oxyanthrachinon zu unterscheiden.

Das rothe Oxyanthrachinon steht durch die Bildung von Baryt- und Kalklacken dem Alizarin viel näher, als das Oxyanthrachinon, die Stellung der Hydroxyle in beiden entspricht übrigens der Stellung je eines Hydroxyls im Alizarin. Das rothe Oxyanthrachinon giebt nämlich wie das gelbe beim Schmelzen mit Kali Alizarin, nur verschmilzt es sich schwieriger. Die so erhaltenen Alizarine sind ihrem optischen Verhalten nach identisch.

II. Phtalsäure und Brenzkatechin.

Bringt man Brenzkatechin mit Schwefelsäure und Phtalsäureanhydrid zusammen, so färbt sich die Masse bei gelinder Erwärmung schön rosenroth und giebt dann, mit Wasser versetzt, eine farblose Flüssigkeit, welche durch Kali prächtig blau wird. Es ist hierbei offenbar das Phtaleïn des Brenzkatechins entstanden, welches demnächst gründlicher untersucht werden soll.

Steigert man die Temperatur bis 140°, so färbt sich das Gemenge der drei Substanzen braun, und nach einiger Zeit fällt Wasser daraus eine braunschwarze Masse, welche nach starkem Auswaschen mit Wasser sich zum Theil in Alkohol löst. Der nach dem Verdunsten des Alkohols aus diesem Extracte erhaltene Rückstand giebt beim Sublimiren Alizarin. Dieses Alizarin färbt gebeizten Kattun ähnlich,

Digitized by Google

wie diejenige Sorte des künstlichen Farbstoffes, welche unter dem Namen „Alizarin für Roth“ bekannt ist, das Roth ist stark gelblich und das Violett fahl, während das Krappalizarin und das künstliche „Alizarin für Violett“ ein bläuliches Roth und ein bläuliches schönes Violett geben.

Herr Professor Kundt, welcher die Absorptionserscheinung der vier Sorten Alizarin in alkoholischem Kali gelöst untersucht hat, fand die Absorptionsstreifen absolut identisch und schreibt die abweichenden Färbungen des Brenzkatechinalizarins und des künstlichen „Alizarin für Roth“ der Anwesenheit eines gelben Farbstoffes zu. Bis auf Weiteres muss man also annehmen, dass es nur ein Alizarin giebt, und dass dies ein Derivat des Brenzkatechins ist.

Das Guajakol verhält sich gegen Phtalsäure und Schwefelsäure ähnlich wie das Brenzkatechin, die Protocatechusäure giebt Spuren von Alizarin, indem der grösste Theil der Substanz anderweitig zersetzt wird.

III. Phtalsäure und Hydrochinon.

Den Beobachtungen Grimm's ist noch hinzuzufügen, dass alle Substanzen, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Hydrochinon oder die Sulfosäuren desselben liefern, auch im Stande sind, Chinizarin zu geben. So verhält sich z. B. die Chinasäure, welche, mit Schwefelsäure erhitzt, α-Hydrochinonbisulfosäure giebt. Ferner das thiochronsaure Kali, indem daraus zuerst die β-Hydrochinonbisulfosäure Graebe's entsteht. Die Sulfosäuren selbst liefern natürlich dasselbe Resultat. Auffallend ist dabei der Umstand, dass die beiden isomeren Bisulfosäuren genau dasselbe Chinizarin erzeugen. Wollte man annehmen, dass die Phtalsäure bei der Verdrängung der beiden Sulfogruppen an die Stelle derselben tritt, so müsste man nämlich aus diesem Verhalten schliessen, dass die eine der beiden isomeren Bisulfosäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die andere übergeht.

Das Chinizarin verhält sich gegen Thonerde- und Eisenbeizen nicht wie Alizarin, sondern färbt dieselben nur sehr schwierig und mit ganz anderen Nüancen. Thonerdebeize wird schwach bläulichrosa, Eisenbeize schiefergrau gefärbt, dagegen nimmt das Gemenge beider — der Mordant für Alizarinbraun — eine ziemlich lebhafte Violettnüance an, die indessen die Schönheit des Alizarinvioletts nicht erreicht.

IV. Phtalsäure und andere Benzolderivate.

Phtalsäure scheint auch mit anderen Benzolderivaten, welche nicht der Phenylgruppe angehören, die Anthrachinoncondensation zu geben; so erhält man z. B. beim Erhitzen mit Chlorbenzolsulfosäure und Schwefelsäure ein anthrachinonähnliches Produkt. Diese Versuche sind indessen noch nicht weiter verfolgt.

Digitized by Google

V. Theoretisches.

Nach den eben mitgetheilten Beobachtungen hat man bisher vier verschiedene Anthrachinonderivate aus Phtalsäure und Phenolen erhalten, nämlich:

$$C_8H_4O_3 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_6O} = \underset{\text{Oxyanthrachinon.}}{C_{14}H_8O_3} + H_2O$$

$$C_8H_4O_3 + \underset{\text{Phenol.}}{C_6H_6O} = \underset{\text{Erythroxyanthrachinon.}}{C_{14}H_8O_3} + H_2O$$

$$C_8H_4O_3 + \underset{\text{Brenzkatechin.}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{Alizarin.}}{C_{14}H_8O_4} + H_2O$$

$$C_8H_4O_3 + \underset{\text{Hydrochinon.}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{Chinizarin.}}{C_{14}H_8O_4} + H_2O$$

Da diese vier Körper demselben Anthracen entsprechen, muss der Eintritt der Phtalsäure in die Benzolgruppe in allen Fällen in derselben Weise vor sich gegangen sein, und es kann nur ein Unterschied in der Stellung der Hydroxylgruppen vorkommen. Bei den zweifach hydroxylirten Derivaten kann man ferner mit Gewissheit behaupten, dass die Anthrachinone die Hydroxyle in derselben relativen Stellung enthalten, wie die angewandten Phenole, so dass im Alizarin die beiden Hydroxyle in der Brenzkatechin-, im Chinizarin in der Hydrochinonstellung sich befinden. Endlich müssen beide Hydroxyle in einem Benzol vereinigt sein. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, kann man aus den vorhandenen Thatsachen einige Schlüsse auf die Natur der hydroxylirten Anthrachinone ziehen.

In Bezug auf die Constitution des Anthrachinons sind noch zwei Fragen zu erledigen, nämlich die Natur der die beiden Benzole verbindenden Gruppe C_2O_2, und ferner die Stellung der beiden C-Atome in dem einen Benzol, während die Art der Einfügung in dem anderen durch die Bildung von Phtalsäure aus Alizarin und durch die Synthese des Alizarins aus Phtalsäure hinreichend festgestellt ist.

Der erste Punkt kommt hier nicht in Betracht; was den zweiten betrifft, so haben Arno Behr und W. A. van Dorp[1]) nachgewiesen, dass das bindende Kohlenstoffpaar in dem einen Benzol nicht die Parastellung einnehmen könne. Die Existenz der beiden isomeren Oxyanthrachinone liefert einen neuen Beweis dafür, da ein Paraderivat nur ein Monosubstitutionsprodukt besitzen kann, wenn die beiden ursprünglichen Substituenten, wie es im vorliegenden Fall sein musste identisch sind.

Ob die Stellung der C_2O_2-Gruppe 1, 2 oder 1, 3 ist, bleibt nach den vorliegenden Thatsachen unentschieden, indessen dürfte das glatte Zerfallen des Anthrachinons in Benzoesäure beim Erhitzen desselben mit Kalilauge für die 1, 2 Stellung sprechen.

[1]) Diese Berichte VII, 16.

Digitized by Google

Für die Stellung der Hydroxylgruppen sind folgende Thatsachen bemerkenswerth:

1. Es giebt zwei isomere Monoxyanthrachinone.
2. Brenzkatechin und Phtalsäure liefern Alizarin.
3. Beide Oxyanthrachinone geben beim Schmelzen mit Kali dasselbe Alizarin.
4. Es ist nur ein Alizarin bekannt.
5. Hydrochinon und Phtalsäure geben Chinizarin.

Hieran lassen sich verschiedene Betrachtungen anknüpfen, je nachdem man die 1, 2 oder 1, 3 Stellung für die C_2O_2-Gruppe annimmt. In der folgenden Zusammenstellung entspricht 1, 2 dem Brenzkatechin und 1, 4 dem Hydrochinon.

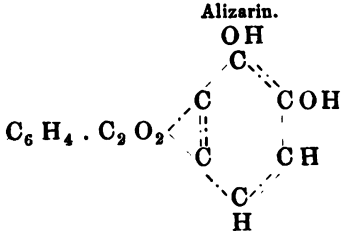
Für C_2O_2 in der 1, 2 Stellung.	Für C_2O_2 in der 1, 3 Stellung.
ad 1. Die beiden möglichen Monoxyverbindungen sind bekannt.	ad 1. Von den drei möglichen Fällen sind zwei bekannt.
ad 2. u. 4. Von den zwei möglichen Brenzkatechinderivaten (Alizarinen) ist eins bekannt.	ad 2 u. 4. Der einzig mögliche Fall ist bekannt.
ad 3. Das eine Oxyanthrachinon kann ein Alizarin, das andere zwei geben, aus beiden ist nur eins erhalten, dieses kann die Hydroxyle nur in der Stellung 3, 4 und nicht in der Stellung 4, 5 enthalten, weil eins von den beiden isomeren Oxyanthrachinonen das Hydroxyl in der Stellung 3 oder 6 enthalten muss, dies aber unmöglich in Alizarin 4, 5 geben kann, wenn nicht eine Umlagerung stattfindet.	ad 3. Von den drei Oxyanthrachinonen können zwei Alizarin geben.
ad 5. Das einzige mögliche Hydrochinonderivat (Chinizarin) ist bekannt, nur ein Oxyanthrachinon kann Chinizarin geben.	ad 5. Das einzige mögliche Chinizarin ist bekannt, es kann aus zwei isomeren Oxyanthrachinonen entstehen.

Man sieht aus dieser Uebersicht, dass die Stellung der Hydroxyle im Alizarin und im Chinizarin vollständig bestimmt ist, mag nun die Gruppe C_2O_2 in der 1, 2 oder in der 1, 3 Stellung sich befinden, so dass zur Erledigung dieser Frage nur noch der letztere Punkt in Betracht kommt.

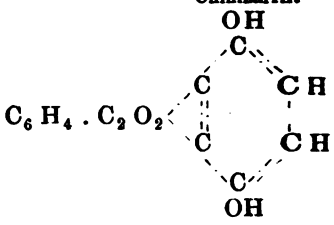
Für den Fall C_2O_2 (1, 2) ist die Formel für das

Digitized by Google

Alizarin.

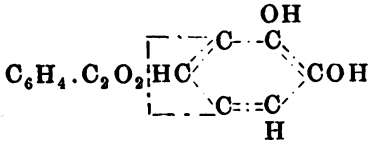


Chinizarin.

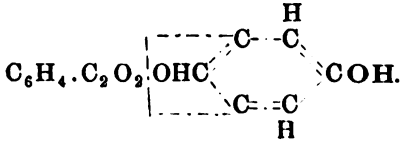


Für den Fall C_2O_2 (1, 3) ist die Formel für das

Alizarin.



Chinizarin.



Wir behalten uns die weitere Verfolgung der Einwirkung der Phtalsäure auf Benzolderivate und verwandte Substanzen vor.

Strassburg und Mannheim, den 4. Juli 1874.

---

279. Hermann Vogel: Ueber die Beziehungen zwischen chemischer Wirkung des Sonnenspektrums, der Absorption und anomalen Dispersion.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

In weiterem Verfolg meiner bereits früher in dieser Zeitschrift veröffentlichten Spektralversuche (s. diese Berichte VI, S. 1302, VII, S. 545) haben sich noch verschiedene merkwürdige Resultate ergeben. Hierher rechne ich zunächst die Wirkung der Quantität des zum Bromsilber gesetzten Farbstoffs. Auf den ersten Blick sollte man glauben, viel hilft viel, dieses ist jedoch durchaus nicht der Fall, sondern bei gewissen Farbestoffen das Gegentheil.

Namentlich gilt dieses für das Naphtalinroth und das Methylrosanilinpikrat und Aldehydgrün. Ich stellte z. B. 4 Collodien her, indem ich zu je 80 Cub.-Cent. Bromcadmiumcollodion 7, 14, 28 und 56 Tropfen Naphtalinroth setzte (anscheinend eine gesättigte Lösung, die ich von Hrn. Professor Hofmann erhielt).

Die mit diesen 4 Collodien gefertigten Bromsilberplatten verhielten sich eigenthümlich. Unter gleichen Verhältnissen zeigte die am stärksten gefärbte nur eine schwache Empfindlichkeit für das Indigo des Spektrums, aber durchaus keine Empfindlichkeit für's Gelb. Die nächst schwächer gefärbte Platte zeigte eine kräftigere Wirkung im Indigo, diese setzte sich bis nahe *F* fort, verschwand dieselbe, zeigte

Digitized by Google

sich aber im Gelb in der Mitte zwischen *E* und *D* deutlich wieder, nahm bis *D* zu und verschwand. Bei den folgenden noch schwächer gefärbten Platten trat die Wirkung der schwach brechbaren Farben noch schöner hervor, die Platte gab ein Bild, dessen Intensität an Indigo nach *F* abnahm, dann wieder zunahm und bei *D* ein zweites Maximum erreichte, dessen Stärke der Wirkung des Indigo gleichkam, ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violett.

Das schönste Resultat gab aber die am schwächsten gefärbte Platte, bei welcher die Wirkung des Gelb die Wirkung des Blau überstieg und sich über *D* hinaus bis *C* fortsetzte, ebenso erstreckte sich die Wirkung weiter nach Violett als in der vorher erwähnten Platte.

Ganz analog verhielt sich Aldehydgrün und Methylrosanilinpikrat. Eine schwach gefärbte Platte gab deutlich bei dem Absorptionsstreif zwischen *C* und *D* eine photographische Wirkung, die sechsfach stärker gefärbte zeigte nur eine von Blau nach Grün hin abnehmende und in Gelb verschwindende Wirkung; nichts von der photographischen Wirkung beim Absorptionstreifen. Diese Wirkung der Concentration der Farbe haben gewiss verschiedene Beobachter, wie Monckhoven u. s. w., übersehen, die meine Versuche ohne Resultat wiederholten. Bei dem gewöhnlichen Fuchsin trat diese günstige Wirkung der Verdünnung weniger auffallend hervor.

Bei dem ersten Anblick scheint die stärkere Empfindlichkeit schwächer gefärbter Schichten für das Licht, welches die Farbe absorbirt, als ein Paradoxon. Ich glaube jedoch die Sache genügend erklären zu können.

Bromsilber ist bereits für sich allein blau-, grün-, gelb- und rothempfindlich, nur nimmt die Empfindlichkeit von Blau an nach Roth hin ganz allmälig ab und hörte bei meinen Versuchen bei *a* ganz auf. Beim Zusatz eines Farbestoffs steigt sie aber an den Stellen, wo betreffende Farbe einen Absorptionsstreif zeigt. Denke man sich aber diese Farbe als Schicht auf reines Bromsilber gedeckt, so wird dieses offenbar nach der Belichtung an Stelle des Absorptionsstreifs gar keine Wirkung zeigen, weil ja das betreffende Licht absorbirt ist, ehe es zum Bromsilber dringen konnte.

Aehnlich wird es sein, wenn Bromsilbermoleküle in einer stark gefärbten Collodionhülle eingeschlossen sind, hier absorbirt die Hülle den grössten Theil des Lichts, ehe es zu dem Farbestoffmolekül herabgelangt, das mit Bromsilber in Berührung ist. Letztgedachtes Farbestoffmolekül wird daher nur schwach in Schwingung gesetzt werden. Anders ist es bei Verdünnung des Farbestoffs, hier behalten die Lichtstrahlen nach Durchdringung der obern Schicht noch Kraft genug, die untere Moleküle des Farbestoffs in energische Schwingung zu versetzen und damit auch das benachbarte Bromsilber.

Digitized by Google

Die Wirkung des Farbstoffs zeigt sich aber nicht nur in einer auffallenden Empfindlichkeitsvermehrung für den absorbirten Theil des Spektrums, sondern auch in einer auffälligen Empfindlichkeitsverminderung für die nächst gelegenen, stärker brechbaren Strahlen. So geht aus der oben gegebenen Beschreibung der Naphtalinrothplatten klar hervor, dass diese zwar für Gelb bedeutend empfindlicher, für Grün und Hellblau dagegen unempfindlicher sind als reines Bromsilber. Aehnliches zeigt sich bei den Rosanilin-, den Pikrat- und Aldehydgrünplatten.

Diese seltsame Erscheinung geht parallel mit der von Kundt beschriebenen anomalen Dispersion (Pogg. Ann. 142, S. 163; 143, S. 259; 144, S. 128), welche in den Lösungen der von mir angewandten Farbstoffe faktisch stattfindet, indem der Brechungsindex an der nach Roth hin gelegenen Seite des Absorptionsstreifs sehr erheblich erhöht, auf der anderen Seite erheblich vermindert wird.

Der Erhöhung des Brechungsindex entspricht eine Erhöhung der Empfindlichkeit und der Verminderung desselben auch eine Empfindlichkeitsverminderung, so dass chemische Lichtwirkung abhängig erscheint von der Geschwindigkeit des Lichts in den erregbaren Medien.

Ich gebe diese Vermuthung mit allem Vorbehalt, fernere Versuche müssen noch über diesen seltsamen Punkt Aufklärung verschaffen.

Eine andere Eigenthümlichkeit der durch Absorptionsmittel erhöhten partiellen Empfindlichkeit für Spektralfarben besteht darin, dass das Maximum der dadurch hervorgerufenen photographischen Empfindlichkeit nicht genau mit dem Absorptionsstreif zusammenfällt, sondern etwas mehr nach Roth hin liegt. So absorbirt das Naphtalinroth das Licht zwischen E und D, und zwar beginnt die Absorption bei E, steigt in der Mitte von $D\,E$ rasch an und erreicht bei $E\,\frac{3}{4}\,D$ ihr Maximum und verschwindet noch vor D. Das Maximum der photographischen Wirkung liegt aber bei Naphtalinrothbrom- und Chlorsilberplatten in D selbst und geht noch ein Stück darüber hinaus ins Orange. Ebenso zeigt Methylrosanilinpikrat einen Absorptionsstreif in der Mitte zwischen D und C. Der dadurch veranlasste stärkere photographische Wirkungsstreifen findet sich aber mehr nach Roth hin, dicht bei C.

Auch diese Erscheinung hat nichts Auffälliges mehr, nachdem Kundt nachgewiesen hat, dass der Absorptionsstreifen keine constante Lage hat, sondern um so weiter nach dem rothen Ende des Spektrums rückt; je grösser die Dispersion des zugesetzten nicht absorbirenden Mittels ist. (Poggendorff's Annalen, Jubelband, S. 615.) Die oben erwähnten Absorptionsstreifen beobachtete ich in Alkohollösung, während die Absorption in den Platten in der stärker brechenden Collodionschicht vorgeht.

Neuerdings habe ich auch Bromsilberplatten versucht, die ausser

Digitized by Google

mit Farbestoff auch mit salpetersaurer Silberlösung imprägnirt waren. Letztere wirkt in der Praxis als ein sehr energischer Beschleuniger der Lichtwirkung. Die Wirkung des Farbestoffs trat auch hier durch eine Erhöhung der Empfindlichkeit an der Absorptionsstelle hervor.

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Resultate über die chemische Wirkung der Spektralfarben keineswegs directe Schlüsse auf die chemische Wirkung des von gewöhnlichen Farbenpigmenten ausgehenden Lichts gestatten. Hier kommt einerseits der Umstand in Betracht, dass die gewöhnlichen Pigmente und Gläserfarben Farbengemenge sind. Daher kommt es, dass Wiederholungen meiner Versuche, wie sie Carey Lea und Spiller unter farbigen Glasstücken anstellten, ganz andere Resultate geben mussten als ich erhielt.

Anderseits aber ist ein Umstand bisher ganz übersehen worden, das ist die enorme Helligkeit des Spektralgelbs im Vergleich zum Spektralblau. Nach Vierordt ist das erstere an hundertmal heller als das (photographisch am stärksten wirkende) Indigo bei *g*. Solch enorme Helligkeit zeigen gelbe Pigmente im Vergleich mit blauen niemals und daher werden selbst Platten, die für Spektrumgelb ebenso empfindlich sind als für Spektrumblau gelbe Pigmente relativ viel blässer wiedergeben als blaue.

Will man eine Wirkung gelber Pigmente beobachten, so muss man entweder benachbarte blaue durch gelbe Gläser dämpfen und sehr lange exponiren, oder man muss die Empfindlichkeit für Gelb noch weiter steigern. Die Resultate mit gefärbtem Chlorsilber (s. diese Berichte VII, S. 545) berechtigen zu der Hoffnung, dass dieses möglich ist. Selbstverständlich ist, dass bei Experimentiren mit längeren Spektren oder engerem Spalt, als ich anwandte, die verminderte Lichtstärke beim Belichten in Betracht gezogen werden muss. Dieses that z. B. Monckhoven nicht, als er einen 7½mal engeren Spalt als ich anwandte und eine 7mal grössere Zerstreuung, also ein etwa 50mal lichtschwächeres Spektrum als das meinige. Er hätte bei diesem 50mal länger exponiren müssen als ich, statt dessen exponirte er 2 Minuten, während dessen ich zum Mindesten 3 Minuten brauchte. Unter solchen Umständen ist sein Misserfolg leicht erklärlich. (S. Photographic News 1874, S. 302).

Berlin, im Juli 1874.

Digitized by Google

280. A. v. Schrötter: Wasserstoffhyperoxyd als Cosmeticum.

(Aus einem Briefe an Hrn. A. W. Hofmann.)

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

. . . . . Endlich bin ich in der Lage, Ihnen Näheres über das unter dem Namen „*Eau fontaine de jouvence golden*“ schon seit längerer Zeit im Handel vorkommende Cosmeticum, von dem die ungefähr 140 Kubikcentim. haltende Flasche 7 Fr. (!) kostet, geben zu können.

Der Fabrikant heisst E. H. Thiellay, *Parfumeur chimiste, Charing Cross hotel, London. (Manufactury, Amersham road, new cross, Kent.)*, und giebt auf der Etiquette an, bei der Ausstellung in Paris im Jahre 1867 eine goldene Medaille erhalten zu haben. Ich konnte jedoch den obigen Namen weder in dem „*Catalogue of the British Section*“ noch in dem französischen Berichte der Jury finden.

Auf der Etiquette steht noch: “*Harmless as pure water. By its use the hair gradually acquires that beautiful golden color, so universally admired.*“ N. B. “*The hair to be free from Grease before application of the Fluid.*“

Ich erhielt zuerst nur wenige Kubikcentimeter der Flüssigkeit zur Untersuchung, wobei mir mitgetheilt wurde, dass die Wirkung des Wassers in der That eine auffallende sei.

Einige wenige Versuche reichten hin, mich zu überzeugen, dass ich nichts anderes als ein schwaches Wasserstoffhyperoxyd vor mir hatte, dessen Haltbarkeit und immerhin auffallend lebhafte Reactionen mich bestimmten, die Ausgabe für eine Flasche dieses neuen Cosmeticums nicht zu scheuen, und dasselbe einer näheren Untersuchung zu unterziehen, deren Resultate hier folgen.

Das Wasser ist vollkommen klar, geruchlos, besitzt den Geschmack des Wasserstoffhyperoxydes jedoch nur schwach; es röthet Lakmuspapier und bleicht es erst nach langer Zeit sehr schwach. Angesäuertes Wasserstoffhyperoxyd würde sich wohl ebenso verhalten.

Beim Abdampfen entweicht aus dem Wasser reichlich Sauerstoffgas, zuletzt bleibt ein Rückstand, der aus kleinen, weissen, undurchsichtigen Krystallen besteht. Die Menge desselben beträgt in 1 Kubikcentim. bei 100° C. nur 1.4 mg. Beim stärkeren Erhitzen verbreitet dieser Rückstand einen schwachen Geruch, ähnlich dem wie bei den meisten Brunnenwässern, der von einer sehr geringen Menge organischer Stoffe herrührt.

Dampft man das Wasser in einer Retorte ab, so findet man die ersten Portionen des übergehenden Wassers schwach, die letzten hingegen stark sauer reagirend. Der beim Abdampfen bleibende Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser, und dieses reagirt auch nicht sauer. Wie es scheint, ist die im Wasser enthaltene freie Säure

Digitized by Google

Salpetersäure. Die allzu geringe Menge der Flüssigkeit erlaubte aber keine sichere Bestimmung.

Das Wasser reagirt auf salpetersaures Silber, enthält ferner Schwefelsäure, wie es scheint Spuren von Phosphorsäure, Kalk (als Gyps), Magnesia und Natrium (wohl als Chlornatrium).

Nach allen diesem ist es kaum zu bezweifeln, dass die angeführten Körper dem Brunnenwasser angehören, das zur Bereitung des neuen Schönheitsmittels diente.

Durch dieses Wasser werden Eisenoxydulsalze sogleich und mit Heftigkeit unter Aufschäumen und Entweichen von Sauerstoffgas oxydirt. Mit Salzsäure und einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumchromat versetzt, veranlasst es die Bildung reichlicher Mengen von Ueberchromsäure, welche sich in Aether mit tiefvioletter Farbe löst. Uebermangansaures Kalium wird entfärbt, ebenso Silberoxyd unter Aufschäumen reducirt. Ueberhaupt zeigt das Wasser alle Oxydations- und Reductions-Erscheinungen, die man am Wasserstoffhyperoxyde kennt.

Um über den Sauerstoffgehalt des Haarwassers Aufschluss zu erhalten, wurde zuerst nach dem bekannten Titrirverfahren, unter Beobachtung aller Vorsichten untersucht, wieviel Eisen von 1 Kubikcentim. des Haarwassers in Eisenoxyd umgewandelt wird, was mittelst Anwendung von Ammoniumeisensulfat geschah. Hierbei entweicht keine Spur von Sauerstoff in Gasform. Zwei sehr genaue übereinstimmende Versuche ergaben, dass in 1 Vol. des Haarwassers 5.82 Vol. disponibler Sauerstoff enthalten waren.

Es schien mir nicht uninteressant, auch noch den umgekehrten Weg einzuschlagen und zu untersuchen, wieviel von einer titrirten Lösung des übermangansauren Kaliums durch 1 Kubikcentim. des Haarwassers reducirt wird.

Ein auf die bekannte Weise vorgenommener Versuch ergab, dass in 1 Kubikcentim. Haarwasser 5.97 wirksamer Sauerstoff enthalten sind. Bei diesem Processe werden somit 6 Atome Sauerstoff frei, von denen 1 Atom dem Wasserstoffhyperoxyde angehört, während die übrigen 5 von der Uebermangansäure abgegeben werden.

Die Uebereinstimmung zwischen beiden Resultaten ist somit eine mehr als genügende.

Das zu einem so unverhältnissmässig hohen Preise von Hrn. E. H. Thiellay in den Handel gebrachte Cosmeticum ist also nichts anderes, als ein mit Brunnenwasser dargestelltes schwaches Wasserstoffhyperoxyd, das im frischen Zustande wohl das 6fache seines Volumens an disponiblem Sauerstoff enthält. Seine Haltbarkeit verdankt es eben nur der starken Verdünnung und dem geringen Gehalt einer freien Säure, die kaum eine andere als Salpetersäure sein dürfte.

Es bleibt jedoch immerhin ein Verdienst des Hrn. Thiellay,

Digitized by Google

einem Körper, der bisher fast ohne Anwendung war, einen Weg in die Industrie gebahnt zu haben.

Zu wünschen wäre es aber, dass ein mit reinem Wasser bereitetes Hyperoxyd, wenn auch nur von obiger Stärke, in den Handel gebracht würde, da auch dieses schon manche nützliche Verwendung finden dürfte. Der Preis müsste freilich ein erschwinglicher sein, was nach den Mittheilungen von Brodie und J. Thomsen auch leicht sein könnte.

Noch mag hier bemerkt werden, dass in Dingler's polyt. Journal eine Notiz enthalten ist (B. 109. 1873), nach welcher Commerzien-Rath E. Schering in Berlin das Hyperoxyd von vorzüglicher Qualität fabriksmässig erzeugen soll.

---

281. H. Plascuda und Th. Zincke: Ueber Derivate des Benzyltoluols und der Tolylphenylketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor Kurzem[1]) haben wir den Nachweis geliefert, dass Zincke's Benzyltoluol mindestens zwei isomere Modifikationen enthält; die eine, welche bei der Oxydation die α-Benzoylbenzoësäure liefert, gehört der Parareihe an, die andere, welche in β-Benzoylbenzoësäure übergeht, scheint ein Orthoderivat zu sein[2]). Die früher von Milne[3]) aus dem Benzyltoluol dargestellten Derivate können sich also möglicherweise von zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen herleiten; sie sind jedenfalls in Bezug auf Herkunft noch ziemlich unsicher. Da die α-Modifikation in dem Benzyltoluol vorherrscht, so liegt es nahe, jene Derivate mit dieser Modifikation in Beziehung zu bringen, doch kann ein thatsächlicher Beweis für eine derartige Ansicht nicht geführt werden. Wir haben es desshalb nicht für überflüssig gehalten, jene Ansicht etwas näher zu prüfen und den experimentellen Beweis für die Zugehörigkeit jener Derivate zu liefern.

Beide Benzyltoluole lassen sich in sehr gut charakterisirte Verbindungen überführen, das α-Benzyltoluol in das feste bei 54° schmelzende α-Tolylphenylketon und in die bei 194° schmelzende α-Benzoylbenzoesäure, das β-Benzyltoluol in die β-Benzoylbenzoësäure, welche im wasserhaltigem Zustande bei 85—87°, wasserfrei bei 127—128° schmilzt. Gelang es, die Benzyltoluolderivate durch einfache Reac-

[1]) Diese Berichte VI, 16.

[2]) Vergl. Kollarits u. Merz, diese Berichte VI, 588 und Behr u. van Dorp VII, 16.

[3]) Diese Berichte VI, 683.

Digitized by Google

tionen in Verbindungen überzuführen, welche auch aus obigen Derivaten dargestellt werden konnten, so war der Nachweis der Zusammengehörigkeit geliefert.

Wir haben zunächst die beiden Nitroderivate von Milne $C_{14}H_{10}(NO_2)_2$ und $C_{14}H_{11}(NO_2)O$ mit dem festen Tolylphenylketon zu verknüpfen gesucht. Das Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ wurde durch Oxydation in das entsprechende Keton umgewandelt. Diese Umwandlung gelingt leicht durch längeres Kochen mit Salpetersäure von 1.4 sp. Gew. oder durch Erhitzen der essigsauren Lösung mit Chromsäure. Das erhaltene Dinitrotolylphenylketon $C_{14}H_{10}(NO)_2O$ schmolz bei 126—127°, in höherer Temperatur zersetzte es sich ohne zu sublimiren. Aus heisser Essigsäure krystallisirte es in dicken gelblichen Nadeln, aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Blättchen; von Benzol und Chloroform wird es ziemlich leicht gelöst, weniger leicht von Aether.

Wir hofften nun durch Nitriren des α-Tolylphenylketons dieselbe Nitroverbindung zu erhalten; in der That lässt sich das Keton mit grosser Leichtigkeit durch rauchende Salpetersäure nitriren. Das erhaltene Nitroprodukt ist aber keine Dinitroverbindung sondern ein Mononitroderivat $C_{14}H_{11}(NO_2)O$; es krystallisirt aus heissem Alkohol in breiten glänzenden Blättern oder auch in compakteren Nadeln; in heisser Essigsäure, in Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Es schmilzt wie die Dinitroverbindung bei 126—127°, ist aber unzersetzt flüchtig und sublimirt mit grosser Leichtigkeit in glänzenden Blättchen. Diese Eigenschaften zeigen schon zur Genüge, dass das Mononitrotolylphenylketon identisch mit dem von Milne aus Benzyltoluol dargestellten Körper von gleicher Zusammensetzung ist, wir haben diese Identität ausserdem noch durch eine genaue Vergleichung beider Verbindungen definitiv festgestellt. Für das Mononitroderivat aus Benzyltoluol ist somit die Herkunft festgestellt worden, es leitet sich von der Para-Modifikation ab.

Das feste Tolylphenylketon wurde jetzt in ein Gemisch von Salpetersäure eingetragen, aber auch hierbei entsteht keine Dinitroverbindung, sondern es bildet sich Trinitro-tolylphenylketon. $C_{14}H_9(NO_2)_3O$; dasselbe krystallisirt aus heisser Essigsäure oder heissem Alkohol in kleinen, gelblichen prismatischen Krystallen mit gut ausgebildeten glänzenden Flächen, welche bei 165° schmelzen und sich in höherer Temperatur, ohne zu sublimiren, zersetzen. Ganz dieselbe Verbindung bildet sich, wenn das Mononitroketon in das erwähnte Säuregemisch eingetragen wird.

Schliesslich haben wir das oben beschriebene Dinitroketon mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt und durch diesen Versuch dann endlich die Herkunft desselben festgestellt. Es entstand hierbei ein Trinitroderivat, welches in seinen Eigenschaften so vollständig mit

Digitized by Google

dem direct erhaltenen übereinstimmte, dass wir an eine Identität nicht wohl zweifeln können; das Dinitrobenzyltoluol leitet sich demnach ebenfalls von dem Parabenzyltoluol ab.

Die mit dem Keton ausgeführten Nitrirungsversuche zeigen deutlich, dass durch den Eintritt von 1 At. O an Stelle von 2 At. H der Charakter der Verbindung in Bezug auf Substitutionserscheinungen ein anderer geworden ist. Während das Benzyltoluol $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ je nach den Bedingungen zwei oder vier Nitrogruppen aufnimmt, die sich wahrscheinlich auf beide Benzolreste vertheilen, tritt in den Körper $C_6H_5-CO-C_6H_4-CH_3$ eine ungrade Anzahl — eine oder drei — ein. In dem Kohlenwasserstoff sind anscheinend die Gruppen C_6H_5 und C_6H_4 gleichwerthig, in dem Keton dagegen kommt das C_6H_4 schon als einfach substituirte Gruppe zur Geltung und der noch nicht angegriffene Rest C_6H_5 stellt durch Aufnahme einer anderen Gruppe an Stelle von Wasserstoff gewissermasen den Gleichgewichtszustand wieder her.

In dem Mononitroketon müsste dieser Auffassung zufolge die Nitrogruppe in das C_6H_5 eingetreten sein, im Trinitroketon würden zwei Nitrogruppen im C_6H_5, eine im C_6H_4 stehen, im Dinitroketon endlich fände gleichmässige Vertheilung statt.

Wir haben versucht, diese Folgerungen auch auf experimentellen Wege zu begründen und die Stellung der Nitrogruppe in den erwähnten Derivaten direct zu ermitteln gesucht. Leider haben diese Versuche nicht ganz zum Abschluss gebracht werden können, sie haben aber doch für einige Verbindungen ein bestimmtes Resultat ergeben und sollen später fortgesetzt und weiter ausgedehnt werden. Durch Oxydation lässt sich bekanntlich das Keton resp. die Benzoylbenzoesäure spalten, die Gruppe C_6H_5-CO geht in Benzoësäure, der Rest der Hauptsache nach in Kohlensäure und Essigsäure über. Gelingt eine gleiche Spaltung bei den Nitroderivaten, so müssen, wenn NO_2-Gruppen in C_6H_5 stehen, nitrirte Bezoesäuren entstehen, während der Rest anderweitig verbrennt. In der That lassen sich die nitrirten Ketone, wenn auch bei Weitem wenigerleicht wie das reine Keton, in der angedeuteten Weise spalten; die Spaltung wird durch längeres Kochen mit einer Lösung von Chromsäure in Essigsäure erreicht. Das Dinitroketon giebt bei dieser Behandlung ganz bestimmte und scharfe Resultate; es geht in Paranitrobenzoësäure und Dinitrobenzoylbenzoësäure über. Beide Säuren lassen sich nur schwierig — am besten durch die Kalisalze — trennen; die Paranitrobenzoësäure, welche reichlich entsteht, wurde durch ihre Eigenschaften und das Studium ihrer Salze genau nachgewiesen; die Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$, welche nur in geringer Menge erhalten werden konnte, durch Analyse ihres Baryt-

Digitized by Google

salzes. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in seideglänzenden Blättchen, aus verdünnten Alkohol in gelblichen Nadeln und schmilzt bei 211—212°. Direct lässt sie sich nicht aus der α-Benzoylbenzoësäure darstellen, man erhält eine isomere Säure, — welche bei 240° schmilzt. (Vergl. den folg. Artikel.)

In dem Dinitrobenzyltoluol sind also in der That die beiden Nitrogruppen gleichmässig vertheilt und zwar steht, wie aus der Bildung der Para-Nitrobenzoesäure folgt, die NO_2-Gruppe in C_6H_5 in der Parastellung.

Weniger glatte Resultate hat das Mononitroketon gegeben; dasselbe wird von dem Oxydationsgemisch bei Weitem heftiger angegriffen und grösstentheils verbrannt; trotz mehrfacher Wiederholung der Oxydation ist es noch nicht gelungen, das erste Oxydationsprodukt die Mononitrobenzoylbenzoësäure zu erhalten. Die Oxydation geht weiter und als Hauptprodukt wurde neben Benzoësäure eine Nitrobenzoësäure erhalten, welche gegen 140° schmolz und deren Barytsalz mit 4 Mol. Wasser krystallisirte. Diese Resultate lassen sich schwer interpretiren; sie werden nur verständlich, wenn man annimmt, dass das zur Oxydation angewandte Keton entweder eine isomere Verbindung von der Formel: $C_6H_5 \cdot\cdot CO \cdot\cdot C_6H_3(NO_2) \cdot\cdot CH_3$ oder noch unverändertes Keton enthalten hat, denn die Bildung von Benzoësäure neben Nitrobenzoësäure kann doch wohl nur dann stattfinden, wenn die Gruppen $C_6H_5 \cdot\cdot CO$ vorhanden ist. Eine derartige Verunreinigung des Nitroketons können wir vorläufig aber nicht zugeben und müssen die endgültige Entscheidung von weiteren Versuchen abhängig machen. Jedenfalls zeigt die Bildung der gegen 140° schmelzenden Nitrosäure, dass die NO_2-Gruppe nicht in der Parastellung, sondern wahrscheinlich in der Metastellung vorhanden ist.

Die beiden andern Nitroderivate — das Trinitroketon und das Tetranitrobenzyltoluol — haben wir noch nicht oxydirt, vielleicht führen dieselben zu einer neuen Dinitrobenzoësäure.

Auch die Sulfoderivate sind mit in den Kreis der Untersuchung gezogen worden; durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzyltoluol entstehen mindestens zwei Sulfosäuren, von denen Milne eine mit Hülfe des Kalisalzes im reinen Zustande dargestellt hat. Wir haben viel Mühe und Zeit darauf verwendet, um Milne's Versuche zu ergänzen und auch die zweite Sulfosäure in einen zur Untersuchung tauglichen Zustand überzuführen; unsere Versuche sind aber erfolglos geblieben. Alle von uns aus dem nicht krystallisirbaren Kalisalz dargestellten Derivate zeichneten sich durch eine gleiche Unfähigkeit zum Krystallisiren aus und waren ohne Ausnahme leicht löslich, bei der Analyse gaben sie überdies schlecht stimmende Zahlen, so dass schliesslich weitere Versuche aufgegeben wurden.

Digitized by Google

Wir hofften nun wenigstens aus dem krystallisirten Kalisalz durch Schmelzen mit Kali Verbindungen herstellen zu können, welche wenn auch auf Umwegen, mit den Ketonen resp. den Säuren verglichen werden konnten, aber auch hier haben wir ohne Erfolg gearbeitet. Beim Schmelzen mit Kali wird nicht allein die OH-Gruppe an die Stelle des SO_3H gebracht, es findet zugleich Oxydation des CH_2 zu CO und COOH, sowie Oxydation des CH_3 statt. Neben Phenolen erhält man Paraoxybenzoesäure und kleine Mengen einer höheren Säure, wahrscheinlich $C_{14}H_8(OH)_2O_3$, die vielleicht aus der Benzoylbenzoesäure darstellbar ist. Aehnliche Produkte wurden aus dem isomeren amorphen Kalisalze dargestellt, nur entsteht hier neben der Paraoxybenzoësäure noch Salicylsäure. Diese Resultate gestatten natürlich keinen bestimmten Schluss, doch darf man wohl annehmen, dass die krystallisirbare Sulfosäure aus dem α-Benzyltoluol entstanden ist, während die nicht krystallisirbare ein Gemenge verschiedener Säuren ist.

Wie man aus dem Mitgetheilten ersieht, sind noch keine Derivate bekannt, welche mit Sicherheit vom β-Benzyltuol abstammen. Wir sind im Verlaufe unserer Untersuchung dazu geführt worden, einige derselben darzustellen, haben aber auf jedes eingehende Studium Verzicht geleistet, da die Natur dieser Derivate keine Garantie der Reinheit bietet; sowohl aus dem flüssigen β-Tolylphenylketon, wie aus der β-Benzoylbenzoesäure wurden nur unkrystallisirbare harzige Produkte erhalten. Zu diesen Versuchen wurden wir durch die Beobachtung geführt, dass bei der Nitrirung des Benzyltoluols ein zweites Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$ gebildet wird, welches bei etwa 100° schmilzt und in kleinen radial gestellten Nadeln krystallisirt. Wir glaubten dasselbe auf das β-Benzyltoluol zurückführen zu müssen und scheint dies in der That der Fall zu sein. Es giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, die direct aus dem β-Keton resp. der β-Säure erhalten werden können.

---

282. H. Plaskuda: Ueber α- und β-Benzoylbenzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der letzten Zeit sind mehrfach Notizen über die von Zincke und mir zuerst dargestellte β-Benzoylbenzoësäure veröffentlicht worden. Ich werde hierdurch veranlasst, die bei der Untersuchung dieser Säure bis jetzt erhaltenen Resultate kurz zusammenzustellen. Ich lasse zugleich die Beschreibung einiger Derivate der α-Benzoylbenzoësäure

Digitized by Google

folgen und bemerke noch, dass die Untersuchung der β-Benzoylbenzoësäure im hiesigen Institut fortgesetzt wird.

β-Benzoylbenzoësäure, $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$. Krystallisirt aus heissem Wasser in langen breiten Nadeln, welche aus an einander gereihten prismatischen Krystallen bestehen und bisweilen die Länge von 6—8 Centimeter erreichen; ehe sich diese Krystalle bilden, trübt sich die Flüssigkeit milchig. Beim langsamen Verdunsten wässeriger oder schwach alkoholischer Lösungen werden gut ausgebildete glänzende Prismen erhalten. welche anscheinend dem monoklinen System angehören, aber in der Regel einen rhomboedrischen Habitus zeigen. Lufttrocken schmilzt die Säure bei 85°—87°; nach dem Trocknen im Wasserbade, wobei sämmtliches Krystallwasser entweicht, liegt der Schmelzpunt bei 127°—128°. Nach dem Erkalten bildet die geschmolzene Säure eine glasige zerreibliche Masse; in höherer Temperatur bräunt sie sich unter Zersetzung ohne Bildung eines Sublimates.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich; es krystallisirt in langen breiten Nadeln. Das Ammoniumsalz bildet schöne atlasglänzende Blättchen; in Wasser ist es leicht löslich.

Das Baryumsalz $(C_{14}H_9O_3)_2Ba$ wird beim Abdampfen der wässerigen Lösung als amorphe glasige Masse erhalten. In heissem Alkohol ist es löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in undeutlichen Warzen aus.

Das Calciumsalz $(C_{14}H_9O_3)_2Ca$ ist noch löslicher und auch aus Alkohol nicht krystallisirbar. Es eignet sich deshalb sehr gut zur Trennung der β-Säure von der α-Säure.

Das Silbersalz $C_{14}H_9O_3Ag$ krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Nädelchen. Das Kupfersalz $(C_{14}H_9O_3)_2Cu + H_2O$ bildet ein schuppig-krystallinisches Pulver, welches aus heissem Alkohol in Blättchen krystallisirt. Unter heissem Wasser schmilzt es. Das Zinksalz $(C_{14}H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$ bildet einen flockigen Niederschlag, welcher schon unter heissem Wasser schmilzt. Getrocknet schmilzt es bei 140°.

Der Methylaether $C_{14}H_9O_3.CH_3$ ist in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt sehr schön in rhombischen Prismen mit schiefem Dach, nicht unähnlich den Augitkrystallen. Er schmilzt bei 52° und bleibt, einmal geschmolzen, lange Zeit flüssig.

Der Aethylaether $C_{14}H_9O_3.C_2H_5$ bildet schöne Rhomboeder, welche bis zu 3—4 Centimeter langen Säulen anwachsen. Er ist in Alkohol und Aether leicht löslich und schmilzt bei 58°.

In rauchender Salpetersäure oder in einem Gemisch dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure löst sich die β-Benzoylbenzoësäure leicht auf: es entstehen nitrirte Säuren, die aber eine so harzige Beschaffenheit besitzen, dass ich nach einigen vergeblichen Versuchen,

Digitized by Google

krystallisirte Derivate zu erhalten, das Studium dieser Säuren aufgegeben habe.

Die isomere α-Benzoylbenzoësäure, sowie das Baryum-, Calcium- und Silbersalz derselben sind schon früher von Zincke beschrieben worden; ich habe jetzt noch die folgenden Verbindungen dargestellt und untersucht.

Kaliumsalz. Concentrisch gestellte feine Nadeln, in Wasser schwerer löslich wie das β-Salz. Ammoniumsalz. Längere dicke Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es verliert in wässriger Lösung sehr leicht Ammoniak und kann nur aus verdünntem Ammoniak umkrystallisirt werden. Kupfersalz. Bildet einen grünen krystallinischen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag. Methylaether $C_{14}H_9O_3.CH_3$. Grosse atlasglänzende Blättchen, welche fächerförmig in einander wachsen und bei 107° schmelzen. In Alkohol und Aether schwerer löslich, als der β-Methylaether. Aethylaether $C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Ksystallisirt in tafelförmig ausgebildeten monoklinen Krystallen, welche bei 52° schmelzen. Aus seiner alkoholischen Lösung wird er durch Wasser in glänzenden Schuppen ausgefällt.

In rauchender Salpetersäure löst sich die α-Benzoylbenzoësäure fast ohne Veränderung auf; beim Erhitzen tritt Einwirkung ein, und Nitrosäure wird gebildet, zugleich entstehen viel harzige Produkte, welche die Reinigung der Säure sehr erschweren. Leicht und ohne Bildung von viel harzigen Nebenprodukten gelingt die Nitrirung durch Eintragen der Säure in ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Die erhaltene Säure ist eine Dinitrosäure = $C_{14}H_8O_3(NO_2)_2$; sie ist isomer mit der aus Dinitrobenzyltoluol durch Oxydation erhaltenen und enthält danach eine oder beide Nitrogruppen an andern Plätzen. Die Dinitrobenzoylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in feinen glänzenden Blättchen, welche bei 240° schmelzen, in Alkohol und in Essigsäure ist sie leicht löslich; in kaltem Wasser löst sie sich schwer, in heissem leichter. Das Ammoniumsalz krystallisirt in glänzenden, in Wasser leicht löslichen Schuppen. Das Kupfersalz krystallisirt aus heissem Wasser, worin es etwas löslich ist, in schön glänzenden bläulichen Nadeln. Das Zinksalz ist amorph.

Das Bariumsalz $(C_{14}H_7O_3[NO_2]_2)_2Ba + H_2O$ bildet warzige, aus Nädelchen bestehende Gruppen; einmal aus Wasser abgeschieden, ist es darin schwer löslich.

Das Calciumsalz $C_{14}H_7O_3[NO_2]_2)_2 + 2H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich: aus heissem Wasser krystallisirt es in glänzenden weissen Blättchen, welche ihr Krystallwasser bei 120° verlieren.

Digitized by Google

283. E. Büchner. Ueber Ultramarin.

(Nach Vortrag in der Sitzung vom 27. April; eingegangen am 13. Juli.)

In Folgendem will ich die Resultate einiger Untersuchungen über die Bildungsweise des Ultramarins mittheilen. Obwohl ich meine Untersuchungen schon vor drei Monaten beendigt hatte, so kommen dieselben, durch ein Versehen doch erst jetzt zur Veröffentlichung.

Angeregt wurden meine Versuche seiner Zeit durch die Untersuchungen von Unger[1]), der das färbende Princip im Ultramarin dem Stickstoff zuschreibt, und für das Ultramarin schliesslich folgende Formel aufstellt:

$$(Al_2\,Si\,S_2\,O_3\,N_2)$$

eine recht einfach aussehende empirische Formel, bei welcher man aber, wollte man sie in die Constitutionsformel verwandeln, wohl auf einige Schwierigkeiten stossen möchte. — Unger's Behauptung, dass Stickstoff im Ultramarin enthalten sei, wurde jedoch bald darauf durch die Untersuchungen von Morgan[2]) widerlegt. Da aber Unger bei seinen Versuchen, zum Blaubrennen des grünen Ultramarins Salmiak anwandte, so lag es wohl sehr nahe, das Bedingniss der blauen Farbe dem Stickstoff zuzuschreiben; ob sich Unger in dem so dargestellten Ultramarin aber auch von der Gegenwart des Stickstoffs überzeugt, davon ist nichts angegeben. Ich habe nun die Versuche genau nach Unger's Angabe wiederholt und ein Ultramarin erhalten, in welchem ich jedoch keinen Stickstoff auffinden konnte. — Unger's Ultramarin zeigt weiter keinen Natrium-Gehalt, das angewandte Natrium wäscht er als Sulfat aus; hierbei muss ich bemerken, dass ich in meinem Ultramarin immer bedeutende Mengen von Natron fand, und weiter, dass, wenn man in bedeckten Tiegeln operirt, wie Unger dies vorschlägt, man auch niemals Sulfat, (oder höchtens nur kleine Mengen), sondern Schwefel-Natrium auswaschen wird. Um jedoch die Blaufärbung mit Salmiak nochmals zu erwähnen, so war es bereits Gentell, der auf die Blaufärbung des grünen Ultramarins mittelst Salmiak hinwies, und vorschlägt, denselben anstatt Schwefel anzuwenden, da ein Ueberschuss davon nicht schaden könnte, was aber beim Schwefel der Fall wäre. Die Blaufärbung mittelst dieser Substanzen führt Gentell darauf zurück, dass dem grünen Ultramarin ein gewisser Gehalt von Natrium als Chlor- resp. Schwefel-Natrium entzogen werde, wodurch dann die blaue Färbung entstehe. Und es scheint dies auch in der That der Fall zu sein. Auffallend bei der Blaufärbung mit Salmiak ist aber der dabei auftretende campherartige Geruch.

[1]) Diese Berichte V, No. 17.
[2]) Diese Berichte V, No. 19.

Digitized by Google

Ueber das blaufärbende Princip im Ultramarin ist man nun noch nicht im Klaren, und da früher einmal die Behauptung aufgestellt wurde, dass man auch ohne Kieselsäure Ultramarin darstellen könne, so suchten meine Versuche in erster Linie hierüber Gewissheit zu erhalten. Da mir nun Natron und Thonerde als unbedingte Basen für die Ultramarin-Bildung erscheinen, so bediente ich mich zu diesen Versuchen des Natriumaluminats, das ich zu diesem Zwecke aus der chem. Fabrik von de Haen, List bei Hannover bezogen hatte. Ich stellte mir nun nach folgender Formel zwei Mischungen dar, und liess dieselben in Papiersäcke gepackt in einen gewöhnlichen Ultramarinofen den üblichen Brand mitmachen.

I. Mischung $Al_2 Na_6 O_6 + 6S + 3C$
II. - $Al_2 Na_6 O_6 + 2SiO_2 + 6S + 3C$.

Ich sagte mir, ist eine Kieselsäure zu der Blaubildung wesentlich nöthig, so kann nur Mischung II nach dem Brennen eine blaue Farbe zeigen, während I unverändert bleiben muss. Das Resultat war, dass Mischung II richtig ein tiefes Blau zeigte, während aber auch auffallender Weise I eine hellblaue Farbe zeigte. Da aber nicht mehr zu zweifeln war, dass ein SiO_2 Gehalt Haupterforderniss zur Blaubildung sei, so suchte ich den Grund der schwachen Blaufärbung bei I in einem SiO_2 Gehalt des angewandten Natriumaluminats. Meine Vermuthung bestätigte sich auch, und ich gebe hier die Analyse des Aluminates:

SiO_2	10.56 pCt.
$Al_2 O_3$	25.40 -
$Na_2 O$	41.05 -
CO_2	15.45 -
$H_2 O$	8.02 -

Die Analyse nun dieser beiden so erhaltenen Ultramarine ergab folgende Zahlen:

Ausgewaschene $Na_2 SO_4$ Menge.

I	43.70 pCt.
II	27.45 -

	I.	II.
SiO_2	80.95	46.15
$Al_2 O_3$	15.01	25.35
$Na_2 O$	1.18	20.07
S	4.15	9.25.

Nach der angewandten Mischung berechnet, was ich finden müsste, so finde ich bei II, abgesehen von einem geringen Verluste an

Digitized by Google

Natrium, die angewandte Menge an SiO_2 und Al_2O_3 und Na_2O fast genau wieder. Von dem Schwefel fand ich ungefähr die Hälfte der angewandten Menge, inclusive des Schwefels, der sich aus dem Sulfat berechnet. Auffallend dagegen gestaltet es sich bei I. Der SiO_2 Gehalt erscheint zu hoch, dagegen die Menge an Al_2O_3 und Na_2O zu gering. Von dem Schwefel ist ebenfalls ungefähr die Hälfte in Reaction getreten. Den zu hohen SiO_2 Gehalt suchte ich mir dadurch zu erklären, dass der Rückstand nach dem Zersetzen des Ultramarins mit Salzsäure, wahrscheinlich noch Thonerde-Natron enthalten muss. Ich behandelte deshalb diesen Rückstand mit Flusssäure, und fand auch beträchtliche Mengen von Thonerde-Natron darin. Diese Untersuchung wurde nur qualitativ ausgeführt, da mir zu einer quantitativen Untersuchung nicht mehr genügend Substanz zu Gebote stand. Woher es kommt, dass sich der erhaltene Ultramarin aus Mischung II mit concent. HCl vollständig aufschloss, und dies trotz gleicher Behandlung bei I nicht stattfand, kann ich mir nur durch die Wirkung der Kieselsäure bei dem Brennen erklären. Die freie Kieselsäure bei II wirkte auf das Natrium-Aluminat gewissermaassen zersetzend ein, verband sich zuerst mit der darin enthaltenen Kieselsäure und dann mit der nöthigen Menge Thonerde und Natron zu dem Doppelsilicat. Bei I dagegen scheint sich eine Art Natronfeldspath gebildet zu haben.

Dieser Versuch zeigt aber deutlich, wie unbedingt nothwendig die Kieselsäure für Ultramarin-Bildung ist; er zeigt ferner, dass durch einen höheren Kieselsäure-Gehalt eine kleinere Menge Sulfat bedingt wird, und folglich hieraus, dass der Schwefel zu der Kieselsäure in näherer Beziehung steht als zu der Thonerde und dem Natron. Ueber die Ultramarin-Analyse selbst möchte ich hier noch kurz folgendes bemerken. Die Zersetzung des Ultramarins mit concentrirter Salzsäure ist keine vollständige; in dem Rückstande kann man, in den meisten Fällen unter dem Mikroskop noch unzersetztes Ultramarin auffinden. Die vollständige Zersetzung findet nur bei mehrmaliger Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure statt. Zur Oxydirung des Schwefels bediente ich mich mit bestem Erfolge des Kaliumpermanganats.

Bei weiteren Versuchen, die ich hier noch erwähnen will, kam es mir darauf an, die Bildungsweise von Ultramarin mittelst Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff zu studiren, indem ich mir die in der Natur vorkommenden Ultramarinverbindungen auf die Weise entstanden denke, dass das zu Grunde liegende Natron-Thonerde-Silicat in der Hitze mit Dämpfen von Schwefelkohlenstoff, resp. Schwefelwasserstoff zusammen kam.

Ich machte mir daher eine Mischung von Thon und Soda, und zwar im Verhältniss, wie dieselben auch in der Ultramarin-Fabrikation

Digitized by Google

in Anwendung kommt. Diese Mischung theilte ich in zwei Theile, erhitzte den einen Theil in einer Porzellan-Röhre in Schwefelwasserstoff und den anderen Theil auf gleiche Weise im Schwefelkohlenstoffdampf. Das Resultat war bei beiden Versuchen ziemlich dasselbe; die Masse hatte eine grüne Farbe angenommen, die im Luftstrome erhitzt in Blau überging, ebenso beim Erhitzen mit Schwefel; beim Erhitzen mit Salmiak war das Blau jedoch von hellerer Nüance. Die Einwirkung selbst ging beim Schwefelwasserstoff schneller vor sich, als beim Schwefelkohlenstoff; doch ist die Darstellungsweise mit Ersterem schwieriger, da die Temperatur nur eine gemässigte sein darf, währenddem bei der Einwirkung mit Schwefelkohlenstoff die Temperatur eine lang andauernde Weissgluth sein muss. Als ich deshalb bei einem letzten Versuch eine Blau-Bildung aus dem Natrolith auf gleiche Art erzeugen wollte, bediente ich mich des Schwefelkohlenstoffs um eine höhere Temperatur anwenden zu können. Der Natrolith steht nämlich in seiner Zusammensetzung, betreffs seines SiO_2 Al_2O_3 und Na_2O Gehalts von allen natürlich vorkommenden Doppelsilicaten dem Ultramarin am nächsten.

Fein zertheiltes Natrolithpulver setzte ich in einer zum Glühen erhitzten Porzellanröhre Schwefelkohlenstoffdämpfen aus. Nach längerer Einwirkung hatte die Masse eine schwarze Farbe angenommen, und unter dem Mikroskop erkannte ich die Abscheidung von Kohle, gleichzeitig aber auch eine grüne Färbung einzelner Partikelchen. Um nun das Verbrennen der Kohle und gleichzeitig eine Einwirkung von Schwefel zu erzielen, erhitzte ich die Masse jetzt in einem Strom von Schwefligsäuregas. Das Resultat war jetzt, dass die Masse viele, schon dem blossen Auge erkennbare, blaue Theilchen zeigte, und bei fortgesetzter Einwirkung von SO_2 Gas wäre die Blaubildung gewiss eine durchgreifende geworden.

Aus diesem letzten Versuch nun möchte ich schliessen, dass das natürliche Ultramarin, der Lasurstein, aus dem Natrolith entstanden ist, da die Zusammensetzung beider eine ziemlich gleiche ist, wie dies folgende Analyse hier zeigen möge.

	Natrolith.	Lasurstein.
SiO_2	47.47	45.70
Al_2O_3	26.83	25.34
Na_2O	14.42	10.55.

Schliesslich möchte ich hier kurz noch zwei Punkte berühren.

Ich meine erstens das von Scheffer[1]) erwähnte rothe und gelbe Ultramarin. Scheffer betrachtet beide Producte als eine „unter-

[1]) Diese Berichte V, 19.

Digitized by Google

drückte Ultramarinbildung, während ich diese Producte als Zersetzungsproducte des Ultramarins bei höherer Temperatur ansehe, da ich bei früheren Versuchen gefunden habe, dass wenn man Ultramarin im Sauerstoffstrome erhitzt, diese beiden Producte ebenfalls auftreten, bevor die völlige Zersetzung, also das Weiss- oder Grauwerden eingetreten ist.

Der andere Punkt betrifft die Frage, ob das Ultramarin ein krystallinischer Körper sei oder nicht. Dr. Reinhold Hoffmann will das Ultramarin krystallinisch erkannt haben[1]); er sagt in seiner Abhandlung: „Untersucht man weisses Ultramarin und die daraus beim Abbrennen mit Schwefel entstehenden Producte bis zum fertigen Blau unter dem Mikroskop, so findet man für alle eine ganz bestimmt ausgesprochene und gleichbleibende Form, nämlich rundliche von vielen Flächen begrenzte Körper". Später will Hoffmann dann wohl charakterisirte Krystallformen nachgewiesen haben. — Beide Fälle nun habe auch ich beobachtet, und zwar konnte ich unter dem Mikroskop die Krystallformen ∞ P . P deutlich erkennen. Manchmal glaubte ich auch eine Zwillingsbildung wahrgenommen zu haben. — Untersucht man aber unter dem Mikroskop den angewandten Thon und Ultramarinrückstand (nach den dem Zersetzen des Ultramarins mit Säure), so findet man genau dieselben Formen wieder. Da diese Formen aber der Kieselsäure (resp. dem Quarz) zukommen, so kann ich diese krystallinischen Fragmente nicht als Ultramarin-Krystalle betrachten, sondern als Quarz-Kryställchen, an welche der blaue Farbstoff angeheftet ist. Würden die Ultramarin-Krystalle wirklich existiren, so müssten diese Krystalle mit der Zerstörung des blauen Farbstoffes ebenfalls zerstört werden.

Ich schliesse nun, indem ich die Hoffnung ausspreche, dass der von dem deutschen Ultramarin-Fabrikanten-Verein ausgesetzte Preis für die beste Arbeit, in welcher Weise der Schwefel im Ultramarin gebunden ist, Anlass zu recht vielen eingehenden und sorgfältigen Untersuchungen über diesen Gegenstand geben möge, damit man über die eigentliche Constitution des Ultramarins endlich einmal Gewissheit erlangt.

Tübingen im Juli 1674.

---

[1]) Ueber Ultramarin, Notizen für die Jury der Weltausstellung in Wien 1873.

Digitized by Google

284. Julius Thomsen: Die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure.

(Eingegangen am 13. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In den Handbüchern der Chemie wird die unterphosphorige Säure als eine dickflüssige, nicht krystallisirende Flüssigkeit beschrieben, und es ist mir nicht bekannt, dass Jemand die Säure zum Krystallisiren hat bringen können. Da ich für meine Untersuchungen eine grössere Quantität dieser Säure im reinen Zustande darstellen musste, versuchte ich gleichzeitig die Krystallisation der Säure hervorzubringen; denn es schien mir wahrscheinlich, dass sie ebenso wie die übrigen Säuren des Phosphors krystallinisch sein musste.

In der That gelang es mir in ganz einfacher Art, die Säure zu krystallisiren. Die Säure, PO_2H_3, bildet eine schneeweisse, wohlkrystallisirte Masse, deren einzelne Krystalle oft ziemlich gross sind, über deren Form es aber schwer ist zu urtheilen, da der Schmelzpunkt der Säure bei + 17°.4 C. liegt, und sie deshalb bei der jetzigen Sommertemperatur schnell schmelzen.

Die Darstellung, welche ich benutzt habe, ist die folgende. Es werden 285 Grm. oder ein Molekül reines unterphosphorigsaures Barytsalz, $Ba(PO_2H_2)_2 + H_2O$, in etwa 5 Liter Wasser gelöst und mit einem Molekül oder 98 Grm. Schwefelsäure, SO_4H_2, welche vorher mit ihrem 3—4fachen Gewicht Wasser verdünnt wird, zersetzt. Von gewöhnlicher concentrirter Säure wird man ungefähr 101.5 Grm. gebrauchen. Man schüttelt die Flüssigkeit gut, und lässt sie alsdann bis zum nächsten Tage stehen, damit das Baryumsulphat sich absetzen kann, denn eine Filtrirung ist äusserst mühsam. Man zieht alsdann mittelst eines Hebers die völlig klare Flüssigkeit ab, und decantirt den Niederschlag.

Die erhaltene Lösung der unterphosphorigen Säure, die kaum eine Spur von Baryt mehr enthält, wenn man die richtigen Quantitäten abgewogen hat, wird nun rasch anfangs in Porcellanschalen kochend eingedampft. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa $\frac{1}{10}$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft ist, wird die fernere Concentration in einer Platinaschale ausgeführt, indem man ein Thermometer in die Flüssigkeit taucht, um die Temperatur controlliren zu können. Da der Quecksilberbehälter des Thermometers ganz von der Flüssigkeit bedeckt sein muss, ohne den Boden des Gefässes zu berühren, ist es nicht zweckmässig, mit geringeren Quantitäten als etwa 200 Grm. unterphosphorigsaurem Barytsalz zu arbeiten, weil im entgegengesetzten Falle die resultirende concentrirte Säure ein zu geringes Volumen giebt. Die Erwärmung der Platinschale geschieht durch eine mit Drathnetz gedeckte Gasflamme, damit sich die Wärme über den Boden des Gefässes gleichmässig vertheile. Die Concentration wird nun

Digitized by Google

fortgesetzt, indem man die Temperatur allmälig bis 105° steigen lässt, bei welcher Temperatur der grösste Theil des Wassers verflüchtigt wird. Bei dieser Temperatur färbt sich die Flüssigkeit gewöhnlich etwas, indem sich eine ganz geringe Quantität eines fremden Körpers ausscheidet (ich habe ihn nicht untersucht, vielleicht ist es Arsen), und auch eine ganz geringe Menge Barytsalz sich niederschlagen kann. Die Flüssigkeit, welche fast das reine Hydrat ist, wird alsdann heiss durch ein gewaschenes Filter filtrirt, wodurch eine völlig farblose Flüssigkeit resultirt; die Filtrirung verläuft schnell. Die Flüssigkeit wird in der gereinigten Platinschale weiter concentrirt, ohne zu sieden; indem man die Temperatur allmälig auf 110° bringt, und nachdem man eine Viertelstunde lang diese Temperatur erhalten hat, lässt man sie allmälig bis 130° steigen, indem man das Sieden vermeidet. Die Säure fliesst nun ganz ruhig, zeigt keine Luftblasen und auch keinen Geruch an Phosphorwasserstoff, dampft abet etwas, indem sich etwas Säure verflüchtigt. Durch vorsichtiges Erwärmen kann man die Temperatur gar bis auf 138° bringen, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Wenn die Säure etwa 10 Minuten auf 130° erwärmt gewesen ist, wird die Flamme entfernt, die Säure abgekühlt, in ein mit Stöpsel versehenes Glasgefäss gegossen. Wenn richtig gearbeitet worden, ist die Säure nun genau das Hydrat PO_2H_3; die Analyse giebt über 98 pCt. unterphosphoriger Säure; der Rest ist phosphorige Säure oder Phosphorsäure. Man kühlt nun das Glasgefäss bis einige Grad unter 0° ab, berührt den Boden mit einer Glasstange, wenn die Krystallisation nicht schon eingetreten ist, und lässt alsdann stehen. Die Säure erstarrt dann zu einer weissen, in grossen Blättern krystallisirten Masse.

Wenn die krystallisirte Säure der gewöhnlichen Lufttemperatur ausgesetzt wird, schmilzt sie allmälig, erstarrt aber wieder, wenn man das Gefäss in kaltes Wasser setzt. Die unterphosphorige Säure zeigt ebenso wie die anderen Säuren des Phosphors in schöner Art die Phänomene der Ueberschmelzung. Selbst nicht völlig concentrirte unterphosphorige Säure scheidet zahlreiche Krystalle ab, wenn man einige schon fertiggebildete Krystalle der Säure in die abgekühlte Flüssigkeit hineinwirft. — Ich werde nächstens über die allgemeinen physikalischen Eigenschaften dieser und der übrigen Säuren des Phosphors berichten.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Juli 1874.

Digitized by Google

285. Julius Thomsen: Die Wärmetönung bei der Bildung der phosphorigen Säure, der Orthophosphorsäure und der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen.

(Eingegangen am 13. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Säuren des Phosphors liegen ältere Versuche von Andrews, Abria und Favre vor. Es schien mir aber doch angemessen, die erhaltenen Resultate durch eine Reihe von neuen Versuchen zu revidiren und zu vervollständigen. Da die Orthophosphorsäure und die phosphorige Säure sowohl im krystallisirten Zustande wie auch als Flüssigkeit und in wässeriger Lösung bekannt sind, so habe ich meine Untersuchung auf alle drei Zustände ausgedehnt; für die unterphosphorige Säure, die sich nach der von mir beschriebenen Methode im krystallisirten Zustande darstellen lässt, habe ich die Untersuchung ebenfalls auf die drei Zustände ausdehnen können.

1. Schmelzwärme und Lösungswärme der phosphorigen Säure.

Wird eine Lösung von phosphoriger Säure eingedampft, bis die Flüssigkeit die Temperatur von 180° zeigt, so bildet sie eine dickflüssige Masse, welche nach einigen Stunden, oft schon nach einigen Minuten, vollständig zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Sehr leicht lässt sich die Krystallisation hervorrufen, wenn man in die abgekühlte Flüssigkeit einen Krystall von phosphoriger Säure hinein legt; es erstarrt dann sehr schnell die ganze Masse unter Wärmeentwickelung, ebenso wie andere überschmolzene Körper. Der Schmelzpunkt der phosphorigen Säure, PO_3H_3, ist nach meinen Untersuchungen 70°.1. Da die Säure demnach sowohl im krystallisirten, wie im geschmolzenen Zustande bei der gewöhnlichen Lufttemperatur existiren kann, ist es leicht, die Schmelzwärme der Säure zu bestimmen; es ist hinreichend, einerseits die krystallisirte, anderseits die geschmolzene Säure in derselben Wassermenge bei derselben Temperatur zu lösen und die entsprechende Wärmetönung zu messen; die Differenz der beiden Werthe ist dann die Schmelzwärme der Säure.

Es wurden in jedem Versuche etwa $\frac{1}{4}$ Molekül der Säure PO_3H_3, d. h. etwa 20.5 Grm., in 600 Grm. Wasser, bei einer Temperatur von 18 bis 19° gelöst. Die krystallisirte Säure zeigte in diesen Versuchen eine sehr schwache Wärmeabsorption, nämlich — 126° bis — 132°, im Mittel — 130°. Die flüssige Säure zeigte dagegen eine starke Wärmeentwickelung; in zwei Versuchen 2961 und 2922°, im Mittel 2940°. Es ist demnach:

die Lösungswärme der krystallisirten	PO_3H_3	— 130°	pro Molekül,
- - - flüssigen	PO_3H_3	+ 2940	- -
die latente Schmelzwärme bei 18°		— 3070	- -

Digitized by Google

Die zur Lösung benutzte Wassermenge betrug etwa 120 Molekül Wasser für jedes Molekül PO_3H_3; da dieses 82 wiegt, ist demnach die latente Schmelzwärme für jedes Gramm der Säure nur 37°.4.

2. Schmelzwärme und Lösungswärme der Orthophosphorsäure.

Die Orthophosphorsäure verhält sich wie die phosphorige Säure. Die durch Concentration einer Lösung erhaltene Säure, PO_4H_3, erstarrt mit der Zeit, obgleich weit schwieriger, als die geschmolzene phosphorige Säure. Dagegen beginnt die Krystallisation augenblicklich, wenn man die Flüssigkeit mit etwas krystallisirter Säure in Berührung bringt. Da die krystallisirte und geschmolzene Säure bei der gewöhnlichen Lufttemperatur gleichzeitig bestehen können, kann die Bestimmung ihrer Schmelzwärme in der oben besprochenen Art gemacht werden. Der Schmelzpunkt der Phosphorsäure, PO_4H_3, ist nach meiner Untersuchung 38°.6.

Es wurden in jedem Versuche etwa $\frac{1}{4}$ Molekül der Säure in 600 Grm. Wasser bei der Temperatur von 18—19° gelöst und die Wärmetönung gemessen. Sowohl beim Auflösen der krystallisirten, als der geschmolzenen Säure tritt eine Wärmeentwickelung hervor; für die krystallisirte Säure 2680 bis 2698, im Mittel 2690°; für die geschmolzene Säure 5222 bis 5201, im Mittel 5210°. Es ist demnach:

die Lösungswärme der krystallisirten	PO_4H_3	2690° pro Molekül,
- - - flüssigen		5210 - -
die latente Schmelzwärme bei 18°		— 2520 - -

Die Wassermenge betrug in diesen Versuchen etwa 120 Moleküle für jedes Molekül Säure PO_4H_3. Die Schmelzwärme ist ziemlich gering und beträgt nur 25.7 für jedes Grm. Säure.

3. Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure.

Ich habe in einer vorhergehenden Mittheilung die Darstellung krystallisirter unterphosphoriger Säure bekannt gemacht. Es ist demnach leicht, mehrere 100 Grm. dieses neuen Körpers darzustellen; da aber sein Schmelzpunkt bei 17.4° liegt, ist es bei jetziger Sommertemperatur schwierig, die Schmelzwärme desselben in der für die andern Säuren angewandten Art zu bestimmen. Ich habe jedoch eine derartige Bestimmung versucht und folgende Resultate erhalten:

latente Schmelzwärme der Säure PO_2H_3	— 2200°,
Lösungswärme der krystallisirten Säure	— 200
- - geschmolzenen Säure	+ 2200.

4. Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure.

Obgleich die phosphorige Säure starke Affinität zum Sauerstoff besitzt, geht doch die Oxydation derselben in wässeriger Lösung nur

Digitized by Google

langsam, man mag Chlor, Brom oder andere oxydirende Mittel benutzen. Am schnellsten scheint die Oxydation durch Bromwasser zu geschehen, und ich habe deshalb dieses Mittel für die quantitative Bestimmung benutzt. Das benutzte Bromwasser enthielt etwa 2.5 pCt. Brom gelöst, und für jeden Versuch wurden 560 Grm. dieser Lösung benutzt. Das Gewicht der in jedem Versuche oxydirten phosphorigen Säure betrug 3.0—3.8 Grm.; die Säure wurde im krystallisirten Zustande abgewogen und dem Bromwasser hinzugefügt. Die Oxydation dauerte etwa 3—4 Minuten; dagegen geht die Oxydation bedeutend langsamer, wenn man nicht wie hier einen Ueberschuss von Bromwasser verwendete.

Als Mittel aus 5 Versuchen resultirt, dass die Wärmetönung für jedes Molekül krystallisirter phosphoriger Säure, welches mittelst Bromwasser oxydirt wird, 64890^c beträgt, d. h.

$$(PO^3H^3 \text{ kryst.}, Br^2 Aq) = 64890.$$

Der chemische Process ist bekanntlich:

$$PO^3H^3 + Br^2Aq = PO^4H^3Aq + 2\,BrHAq,$$

und die entsprechende Reactionsformel wird:

$$(PO^3H^3 \text{kryst.}, Aq) + (PO^3H^3Aq, O) + 2(BrAq, H) - (H^2, O) = 64890.$$

Da nun nach meinen publicirten Versuchen:

$$\begin{aligned} (PO^3H^3 \text{ kryst.}, Aq) &= - \quad 130^c \\ 2\,(Br\,Aq, H) &= + \; 55680 \\ (H^2, O) &= \quad 68360. \end{aligned}$$

resultirt für die Oxydationswärme einer wässerigen Lösung der phosphorigen Säure:

$$(PO^3H^3\,Aq, O) = 77700^c.$$

Diese Grösse ist selbstverständlich die Differenz zwischen der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure, und da ich für beide Säuren sowohl die Lösungswärme, als die Schmelzwärme oben angegeben habe, kann man die Differenz der Bildungswärme der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure sowohl für den krystallisirten, als auch den geschmolzenen und den gelösten Zustand der beiden Säuren berechnen. Es wird dann:

a) krystallisirte Säuren $(P, O^4, H^3) - (P, O^3, H^3) = 74880^c$
b) flüssige Säuren $(P, O^4, H^3) - (P, O^3, H^3) = 75430$
c) wässerige Lösungen $(P, O^4, H^3, Aq) - (P, O^3, H^3, Aq) = 77700.$

5. Oxydation der unterphosphorigen Säure zu Phosphorsäure.

Die Oxydation der unterphosphorigen Säure habe ich ebenfalls durch Bromwasser vollzogen. In jedem Versuche wurden 2.85 Grm. unterphosphorigsaurer Baryt in Bromwasser gelöst. Das Barytsalz hatte die Zusammensetzung $Ba\,(P_2O_4H_4)_2 + H_2O = 285$. Auch

Digitized by Google

diese Oxydation verläuft langsam, doch schneller, als bei der Anwendung von Chlor als Oxydationsmittel; etwa 8 Minuten waren nöthig zur vollen Oxydation. Als Mittel der Resultate resultirt:

$$(Ba\,P_2O_4H_4.OH_2,\ 8\,Br\,Aq) = 138700^c.$$

Nach meinen publicirten Versuchen ist nun:

$$(Ba\,P_2\,O_4\,H.OH_2,\ Aq) = 290^c$$
$$(\overline{Ba}\,Aq,\ 2\,HBr\,Aq) = 27780$$
$$(\overline{Ba}\,Aq,\ 2\,PO^2H^2\,Aq) = 30930,$$

und es resultirt dann:

$$(PO^2H^3Aq,\ O^2) = 165500^c,$$

als diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation von unterphosphoriger Säure zu Phosphorsäure in wässeriger Lösung entspricht.

Da ferner

$$(PO^2H^3\,Aq,\ O^2) = (PO^2H^3\,Aq,\ O) + (PO^3H^3\,Aq,\ O),$$

und da ich für die letzte Grösse oben den Werth 77700^c gefunden habe, so wird:

$$(PO^2H^3\,Aq,\ O) = 87800^c,$$

d. h. Wärmetönung bei der Oxydation der unterphosphorigen Säure zu phosphoriger Säure.

Die hier bestimmten Werthe 77700 und 87800^c entfernen sich ziemlich stark von den von Favre im Jahre 1853 gefundenen Werthen 69080 und 92090^c.

Da ich oben die Schmelzwärme und Lösungswärme der unterphosphorigen Säure bestimmt habe, lässt sich auch die Oxydationswärme der unterphosphorigen Säure berechnen für den Fall, dass die krystallisirte oder die geschmolzene Säure sich zu phosphoriger Säure oder Phosphorsäure oxydirt, ohne dass der Aggregatzustand sich ändert. Es wird dann:

kryst. Säuren	$(PO_2H_3,\ O)$	$= 87730^c$
	$(PO_2H_3,\ O_2)$	$= 162660$
geschmolzene Säuren	$(PO_2H_3,\ O)$	$= 87060$
	$(PO_2H_3,\ O_2)$	$= 162510$
Lösungen	$(PO_2H_3\,Aq,\ O)$	$= 87800$
	$(PO_2H_3\,Aq,\ O_2)$	$= 165500.$

Um die Bildungswärme der drei Säuren auf die Bildung aus den Elementen zurückzuführen, bedarf es nur einer Bestimmung der directen Oxydation des Phosphors, wie sie nun folgt.

6. Die Oxydation des Phosphors.

Die Oxydation des Phosphors habe ich mittelst einer sehr verdünnten Jodsäurelösung vollzogen. Das Verhalten der Jodsäurelösung ist verschieden, je nachdem die Lösung concentrirt oder verdünnt ist,

Digitized by Google

und je nachdem Jodsäure oder Phosphor im Ueberschuss zugegen ist. Concentrirte Jodsäurelösung, im Ueberschuss angewandt, oxydirt den Phosphor allmälig zu Phosphorsäure, indem sich feines Jod ausscheidet; die erste Phase des Processes ist die Bildung von phosphoriger Säure, welche sich rasch vollzieht; die zweite die fernere Oxydation zu Phosphorsäure, welche bedeutend langsamer fortschreitet. Diese Methode ist schon von den HH. Ditte, Troost und Hautefeuille benutzt worden. Wirkt dagegen ein Ueberschuss von Phosphor auf eine verdünnte Jodsäurelösung, dann bildet sich Jodwasserstoffsäure, indem der Phosphor theils zu phosphoriger, theils zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Die Jodsäurelösung, deren ich mich bediente, hatte die Concentration $JO_3H + 2400\,HO$, enthielt demnach nur etwa 0.004 Grm. Jodsäurehydrat auf ein Gr. Flüssigkeit. Da die Temperatur dieser sehr verdünnten Lösung um etwa $4^0.7$ steigt, wenn sie mittelst Phosphor reducirt wird, ist es nicht zweckmässig, eine mehr concentrirte Lösung zu verwenden. Die Reaction verläuft schnell; bei der Anwendung von amorphem Phosphor ist sie schon in einer halben Minute vollendet; für normalen, pulverisirten Phosphor dauert die Einwirkung etwa 5 Minuten.

In jedem Versuche wurde $\frac{1}{50}$ Molekül Jodsäurehydrat vollständig mit reinem, normalem, fein gepulvertem Phosphor zu Jodwasserstoff reducirt. In den fünf angestellten Reductionsversuchen war die Wärmetönung sehr nahe gleich gross, im Mittel 204250^c für ein Molekül Jodsäurehydrat. Die Bildung von phosphoriger Säure entspricht der Reactionsformel:

$$2(P, O^3, H^3, Aq) - (JHAq, O^3) - 3(H^2, O) = R,$$

diejenige der Bildung von Phosphorsäure dagegen der Formel:

$$6(P, O^4, H^3Aq) - 5(JHAq, O^3) - 9(H^2, O) = R.$$

Da nun nach meinen publicirten Untersuchungen:

$$(JHAq, O^3) = 42540^c$$
$$(PO^3H^3Aq, O) = 77700,$$

würde die Wärmetönung, welche der Reaction (P, O^3, H^3, Aq) entspricht, 225940 oder 230500^c betragen, je nachdem sich bei der Reaction der Jodsäure ausschliesslich phosphorige Säure oder Phosphorsäure bildete. Es resultirt demnach, dass das gleichzeitige Auftreten einer grösseren oder geringeren Menge Phosphorsäure neben der phosphorigen Säure das Resultat nur wenig ändert. In der That zeigte sich durch die quantitative Untersuchung der entstandenen Lösungen, dass sich für jedes Molekül Jodsäurehydrat 1.602 bis 1.630 Atome Phosphor lösen, und dass annähernd der Process stets derselbe ist. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die ausschliessliche Bildung von phosphoriger Säure 2 Atome Phosphor, derjenige der Phosphorsäure 1.2 Atome Phosphor fordert, und dass ein Verbrauch von

Digitized by Google

1.6 Atom Phosphor für jedes Molekül Jodsäurehydrat genau einer Reaction entspricht, in welcher die Hälfte der Jodsäure Phosphorsäure, die andere Hälfte dagegen phosphorige Säure bildet.

Werden die Versuche nun mit Bezugnahme auf die Bildung beider Säuren berechnet, dann resultirt:

$$(P, O^3, H^3, Aq) = 227550$$
$$(P, O^4, H^3, Aq) = 305250.$$

Da ferner oben die Differenz in der Bildungswärme der wässerigen Lösungen von Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure zu 165500^c bestimmt worden ist, so resultirt für die Bildung der unterphosphorigen Säure:

$$(P, O^2, H^3, Aq) = 139750^c.$$

Da ebenfalls die Lösungswärme und Schmelzwärme der drei Säurestufen des Phosphors bestimmt sind, lässt sich die Bildungswärme der krystallisirten und der geschmolzenen Säuren berechnen. Ich gebe unten in tabellarischer Form diese, sowie auch die übrigen Resultate, welche hier erreicht sind.

7. Zusammenstellung der Resultate.

Alle Zahlenwerthe beziehen sich auf den normalen Phosphor und eine Temperatur von 18—19° C.

	Schmelzpunkt.	Schmelzwärme.
PO_4H_3	38°.6 C	2520^c
PO_3H_3	70°.1 -	3070
PO_2H_3	17°.4 -	2400

Wärmetönung bei der Lösung der Säuren in Wasser.

	Krystallisirte Säure.	Geschmolzene Säure.
(PO^4H^3, Aq)	+ 2690^c	5210^c
(PO^3H^3, Aq)	— 130	2940
(PO^2H^3, Aq)	— 200	2200.

Wärmetönung bei der Bildung der Säuren aus ihren Elementen.

krystallisirte Säuren:
$(P, O^4, H^3) = 302560^c$
$(P, O^3, H^3) = 227680$
$(P, O^2, H^3) = 139950$

geschmolzene Säuren:
$(P, O^4, H^3) = 300040$
$(P, O^3, H^3) = 224610$
$(P, O^2, H^3) = 137550$

Digitized by Google

wässerige Lösungen $\begin{cases} (P, O^4, H^3, Aq) = 305250 \\ (P, O^3, H^3, Aq) = 227550 \\ (P, O^2, H^3, Aq) = 139750. \end{cases}$

Die hier mitgetheilten Zahlenwerthe enthalten mehrere höchst interessante Phänomene, auf welche ich in einer besonderen Mittheilung zurückkommen werde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, im Juli 1874.

---

286. Julius Thomsen: Die Wärmetönung bei der Bildung der Arsensäure und der arsenigen Säure aus ihren Elementen.

(Eingegangen am 13. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die Wärmetönung bei der Bildung der Säuren des Arsens liegen ältere Bestimmungen von Hrn. Favre vom Jahre 1853 vor; ich habe jedoch diese Processe einer neuen Untersuchung unterworfen und zwar die Oxydation in anderer Art, als der genannte Forscher durchgeführt.

Latente Lösungswärme der arsenigen Säure und der Arsensäure.

1. Die arsenige Säure löst sich nur sehr langsam in Wasser, und eine directe Bestimmung der Lösungswärme derselben ist demnach wohl kaum durchführbar; jedenfalls ist es mir nicht gelungen, selbst bei Anwendung von äusserst fein gepulverter arseniger Säure, die Wärmetönung bei directer Lösung in Wasser zu bestimmen. Dagegen habe die Grösse in indirecter Art bestimmt. Es wurde einerseits eine Lösung von arseniger Säure in Wasser ($As_2O_3 + 400H_2O$) mit einer Natronlösung ($NaOH + 100H_2O$) versetzt, indem 4 Moleküle Natronhydrat gegen 1 Molekül arseniger Säure angewandt wurden, und die Wärmetönung bestimmt (siehe meine Mittheilung über die Neutralisationsphänomene der arsenigen Säure [1]); andererseits wurde anstatt einer Lösung von arseniger Säure ein der Lösung entsprechendes Gewicht sehr fein gepulverter arseniger Säure in Wasser aufgerührt und mit der Natronlösung versetzt; es löst sich alsdann die Säure im Laufe von etwa 2 Minuten, und die Wärmetönung kann demnach leicht gemessen werden. Die Differenz der Wärmetönung in diesen beiden Versuchen ist demnach die latente Lösungswärme der arsenigen Säure. Die Versuche, welche mit amorpher Säure bei 18° C. angestellt wurden, gaben folgende Resultate:

[1]) Diese Berichte VII, 935.

Digitized by Google

$$(As^2 O^3 Aq, 4 Na O H Aq) = 15070^c$$
$$(As^2 O^3, 4 Na O H Aq) = 7520$$
$$(As^2 O^3, Aq) = -7550.$$

Bei der Lösung eines Moleküls amorpher arseniger Säure in Wasser tritt demnach eine Wärmeabsorption von 7550^c ein. Diese starke Wärmeabsorption bei der Lösung des Anhydrids in Wasser spricht dafür, dass die arsenige Säure nicht als Hydrat, sondern als Anhydrid in der wässrigen Lösung sich befindet.

2. Die Arsensäure bildet verschiedene Hydrate, von welchen ich $As_2 O_7 H_4$ und $As O_4 H_3$ untersucht habe. Bei der Lösung dieser Säuren in Wasser ist die Wärmetönung:

$$(As^2 O^7 H^4, Aq) = +1290^c$$
$$(As O^4 H^3, Aq) = -400.$$

Die krystallisirte Orthoarsensäure löst sich demnach in Wasser mit Wärmeabsorption von 400^c, während die krystallisirte Orthophosphorsäure bei der Lösung eine Wärmeentwickelung von 2690^c giebt (siehe meine vorhergehende Mittheilung). Es deutet dieses darauf hin, dass die Phosphorsäure eine grössere Affinität zum Wasser besitzt, als die Arsensäure, obgleich die letztere doch in feuchter Luft sehr schnell völlig zerfliesst.

Die Wärmetönung bei der Lösung der Säure $As_2 O_7 H_4$ in Wasser ist ein zusammengesetztes Phänomen: sie ist nämlich die Summe der Lösungswärme der Säure $As_2 O_7 H_4$ und der Wärmetönung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser. Die wahre Lösungswärme der Säure $As_2 O_7 H_4$ lässt sich nicht leicht bestimmen, weil diese sich fast gleich in $As O_4 H_3$ umsetzt, wenn sie gelöst wird. Es lässt sich aber durch den Versuch darlegen, dass die erste Säure sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen würde, wenn sie sich nicht in $As O_4 H_3$ umsetzte. Wird nämlich feingepulverte $As_2 O_7 H_4$ mit der für die Bildung der Säure $As O_4 H_3$ nöthigen Wassermenge versetzt, dann bildet sich ein dünnflüssiger Brei, und die Temperatur sinkt von 18° bis auf 2° hinab, wenn man mit etwa 70 Grm arbeitet. Diese starke Abkühlung ist die Folge der theilweisen Lösung der Säure im Wasser, welche demnach mit Wärmeabsorption stattfindet. Nach einigen Minuten fängt aber die Temperatur an zu steigen, die Masse gewinnt an Consistenz, das Thermometer erreicht eine Temperatur von etwa 30°, und die Masse erstarrt bald vollständig zu dem festen Hydrat $As O_4 H_3$.

Die Wärmeentwickelung bei der Aufnahme von 1 Molekül Wasser, wodurch die starre Säure $As_2 O_7 H_4$ in die ebenfalls starre Säure $As O_4 H_3$ übergeführt wird, lässt sich aus den obigen Zahlen ableiten; sie ist nämlich:

$$(As^2 O^7 H^4, H^2 O) = 1290^c + 2 . 400^c = 2090^c.$$

Digitized by Google

Da die Erstarrungswärme des Wassers pro Molekül 1440^c beträgt, ist demnach die Affinität, mit welcher dieses Wassermolekül gebunden wird, nur gering.

Da das Arsensäureanhydrid sich nur sehr langsam in Wasser löst, habe ich die Lösungswärme desselben, wie diejenige der arsenigen Säure bestimmt. Es wurde sehr fein gepulvertes Arsensäureanhydrid in Natronlauge gelöst, 1 Molekül As_2O_5 gegen 12 Molekül NaOH. Die Wärmetönung betrug 80800^c. Da nun 1 Molekül As_2O_5, in Wasser gelöst, durch Neutralisation mit 12 Molekülen Natronhydrat nach meinen publicirten Versuchen (Pogg. Ann. 140, 96) eine Wärmeentwickelung von 74800^c zeigt, erhalten wir für die Lösung des Arsensäureanhydrids in Wasser:

$$(As^2O^5, Aq) = 6000^c$$

und demnach für die Hydratbildung der Arsensäure den Werth:

$$(As^2O^5, 3H^2O) = 6800^c.$$

Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure.

3. Die Oxydation der arsenigen Säure habe ich mittelst Jodsäure auf nassem Wege in folgender Art durchgeführt. Eine wässerige Lösung von Jodsäure von bekannter Concentration ($JO_3H + 1200H_2O$) wurde durch eine im Ueberschuss angewandte Lösung von arseniger Säure in Wasser ($As_2O_3 + 800H_2O$) vollständig zu Jodwasserstoffsäure reducirt und die Wärmetönung gemessen. Die Zersetzung verläuft nach der Formel:

$$3As_2O_3 + 2JO_3H + 9H_2O = 6AsO_4H_3 + 2JH.$$

Die Reaction ist fast momentan, wenn man die Jodsäurelösung in die Lösung der arsenigen Säure hineinfliessen lässt, und wenn diese etwa $\frac{1}{3}$ mehr arsenige Säure enthält, als zur Reduction nöthig ist. Es wurden deshalb anstatt $\frac{3}{2}$ Moleküle arsenige Säure 2 Moleküle gegen jedes Jodsäure-Molekül verwendet. Das Resultat der Versuche ist folgendes:

$$(3As^2O^3 Aq, 2JO^3H Aq) = 150000^c;$$

d. h. für jedes Molekül Jodsäure, welches durch arsenige Säure zu Jodwasserstoffsäure reducirt wird, ist die Wärmetönung 75000^c; für jedes Molekül arsenige Säure, welches oxydirt wird, 50000^c. Die Reactionsformel ist die folgende:

$$3(As^2O^3 Aq, O^2) - 2(JH Aq, O^3) = 150000^c.$$

Nun ist nach meinen publicirten Affinitätstafeln (Berichte VI, 1534):

$$(JH Aq, O^3) = 42540^c,$$

und es resultirt demnach:

$$(As^2O^3 Aq, O^2) = 78360^c;$$

d. h. wenn eine wässrige Lösung von arseniger Säure zu Arsensäure oxydirt wird, beträgt die Wärmeentwickelung für jedes Molekül arsenige Säure, As_2O_3, 78360^c, oder für

Digitized by Google

jedes aufgenommene Sauerstoffatom 39180^c. Nach den citirten Versuchen von Favre (Journ. pharm. chim. Vol. 24, p. 324) entspricht derselben Reaction 39097^c für jedes Sauerstoffatom; es findet demnach hier eine völlige Uebereinstimmung statt.

Die Oxydationswärme des Arsens.

4. Um die Bildungswärme der Säuren des Arsens auf die Elemente zurückführen zu können, habe ich die Wärmetönung bei der Oxydation von Arsen zu Arsensäure mittelst Brom und Wasser gemessen. Aus drei völlig übereinstimmenden Versuchen resultirt:

$$(As^2, Br^{10}, Aq) = 167400^c.$$

Die Reaction lässt sich folgendermassen zergliedern:

$$(As^2, O^5, Aq) + 5(Br^2, H^2, Aq) - 5(H^2, O) = 167400^c.$$

Da nun nach meinen Tafeln (Berichte VI, 1438):

$$(H^2, O) - (Br^2, H^2, Aq) = 11600^c,$$

resultirt aus obiger Gleichung:

$$(As^2, O^5, Aq) = 225400^c,$$

als diejenige Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn 2 Atome Arsen zu Arsensäure in wässriger Lösung oxydirt werden. Favre fand l. c. 221570^c, eine der obigen sehr nahe liegende Zahl.

Da nun die Wärmetönung bei der Oxydation des Arsens zu Arsensäure bekannt ist, berechnet sich diejenige, welche der Bildung von arseniger Säure entspricht, folgendermassen:

$$(As^2, O^3, Aq) + (As^2\,O^3\,Aq, O^2) = (As^2, O^5, Aq),$$

und es wird dann:

$$(As^2, O^3, Aq) = 147040^c$$
$$(As^2, O^5, Aq) = 225400$$

Da nun die latente Lösungswärme, nach dem oben Mitgetheilten, für die arsenige Säure die folgende ist:

$$(As^2\,O^3, Aq) = -7550^c,$$

resultirt für die Bildung der amorphen arsenigen Säure aus Arsen und Sauerstoff:

$$(As^2, O^3) = 154590^c.$$

Da ferner

$$(As^2, O^5, Aq) + 3(H^2, O) = 2(As, O^4, H^3, Aq),$$

erhalten wir durch Benutzung meiner obigen Bestimmungen:

$$(As, O^4, H^3, Aq) = 215240^c$$
$$(As, O^4, H^3) = 215640$$
$$(As^2, O^7, H^4) = 360830$$

als Bildungswärme der Orthoarsensäure im gelösten und im krystallisirten Zustande und der Paraarsensäure im krystallisirten Zustande.

Digitized by Google

5. Die erhaltenen Resultate sind demnach bei der Temperatur von 18°:

Lösungswärme	$(As^2 O^3, Aq)$	$= -7550^c$
	$(As^2 O^5, Aq)$	$= +6000$
	$(As O^4 H^3, Aq)$	$= -400$
	$(As^2 O^7 H^4, Aq)$	$= +1300$
Hydratbildung	$(As^2 O^5, 2H^2 O)$	$= 4710$
	$(As^2 O^5, 3H^2 O)$	$= 6800$
Bildungswärme der Anhydride	(As^2, O^3)	$= 154590$
	(As^2, O^5)	$= 219400$
Bildungswärme der Säuren des Arsens in wässeriger Lösung	(As^2, O^3, Aq)	$= 147040$
	(As^2, O^5, Aq)	$= 225400$
	(As, O^4, H^3, Aq)	$= 215240$
	$(As^2 O^3 Aq, O^2)$	$= 78360$

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1874.

287. Aug. Kekulé: Ueber das Orthokresol und einige andere Körper der Orthoreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer Mittheilung, die ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Prof. Fleischer veröffentlicht habe, wurde angegeben, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen abspaltet und einen phenolartigen Körper erzeugt, den wir damals schon für Kresol hielten. Obgleich mit Sicherheit erwartet werden konnte, das Carvacrol werde, da in ihm die Seitenketten sich in Parastellung befinden, und da das isomere Thymol Metakresol erzeugt, diejenige Art von Kresol liefern, die nach der jetzt gebräuchlichen Nomenklatur als Orthokresol bezeichnet wird, so habe ich es doch für nöthig gehalten, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.

Schon bei dem ersten Versuch erhielt ich ein festes Kresol, während das Orthokresol als flüssig beschrieben wird; die nach Kolbe's Methode dargestellte Kresotinsäure schmolz bei etwa 161°, während Engelhardt und Latschinoff den Schmelzpunkt der aus Orthokresol entstehenden Kresotinsäure zu 114° angeben. Die Benzoylverbindung meines Kresols war flüssig, und bei anhaltendem Schmelzen mit Kalihydrat wurde Salicylsäure erhalten. So war ich veranlasst, das Orthokresol aus Orthotoluidin darzustellen. Ich bereitete dieses in völlig reinem Zustande nach der von Schad angegebenen Methode aus einem Rohmaterial, welches ich der Freigebigkeit des Hrn. Wei-

Digitized by Google

ler in Cöln verdanke. Meine Versuche ergaben, dass die seitherigen Angaben über die physikalischen Eigenschaften des Orthokresols und seiner Abkömmlinge in wesentlichen Punkten unrichtig sind. Das Orthokresol selbst, welches seither nicht fest erhalten worden ist, erstarrt leicht und schmilzt erst bei 31—31°.5; sein Siedepunkt liegt bei 185—186°, während Engelhardt und Latschinoff 188—190° angeben. Zu seiner Reinigung habe ich mich mit grossem Vortheil des Carmichael'schen Saugapparates bedient. Die Benzoylverbindung bleibt selbst bei starker Abkühlung flüssig. Die Orthokresotinsäure schmilzt nicht bei 114°, sondern bei 163—164°.

Da ich zur Anstellung der eben erwähnten Versuche doch einmal reines Orthotoluidin dargestellt hatte, so habe ich es für geeignet gehalten, das Orthojodtoluol von Neuem darzustellen und der Oxydation zu unterwerfen. Man erinnert sich, dass Körner aus einem flüssigen Toluidin, welches er durch Reduction des aus festem Bromtoluol entstehenden Nitroderivats erhalten hatte, und welches er für identisch mit Rosenstiehl's Pseudotoluidin (Orthotoluidin) hielt, ein Jodtoluol darstellte, welches bei Oxydation mit chromsaurem Kali eine bei 172°.5 schmelzende Jodbenzoësäure lieferte, die durch Schmelzen mit Kali in die zur Metareihe gehörige Oxybenzoësäure umgewandelt werden konnte. Wroblevsky zeigte später, dass beim Nitriren des Bromtoluols zwei isomere Nitroderivate entstehen; er erhielt durch Reduction zwei isomere Bromtoluidine, führte aber seine Versuche nicht bis zur Darstellung der isomeren Toluidine selbst durch. Dabei erklärte er es für wahrscheinlich, dass Körner mit einem Gemenge von zwei isomeren Körpern gearbeitet habe. Andererseits geben Beilstein und Kuhlberg an, aus flüssigem Toluidin (Orthotoluidin) entstehe ein bei 204° siedendes Jodtoluol, welches bei Oxydation mit chromsaurem Kali keine Säure liefere, sondern grösstentheils verbrannt werde.

Meine Versuche ergaben Folgendes. Aus Orthotoluidin kann mit grosser Leichtigkeit ein Jodtoluol erhalten werden, welches bei 205—205°.5 siedet (211°, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf). Bei Oxydation mit Salpetersäure (die ich statt des chromsauren Kalis anwandte, weil sie in derartigen Fällen meistens nettere Resultate liefert) entsteht die bei 156—157° schmelzende Orthojodbenzoësäure, die beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure erzeugt. Aus demselben Jodtoluol kann zwar nicht, oder wenigstens nicht vortheilhaft, durch die von mir angegebene synthetische Methode, aber doch nach der Methode von Wurtz eine Toluylsäure erhalten werden, die bei 102°.5 schmilzt, also Orthotoluylsäure ist.

Alle Uebergänge verlaufen völlig glatt, und die Zusammengehörigkeit aller erwähnten Körper unterliegt offenbar keinem Zweifel.

Digitized by Google

288. H. Salkowski: Ueber Nitrophenol und Dioxybenzol.

(Eingegangen am 17. Juli.)

Es muss auffallend erscheinen, dass man in der neueren Literatur häufig Spekulationen über die gegenseitige Stellung sehr zahlreicher in den Benzolkern substituirend eingetretener Gruppen begegnet, während die bezügliche Constitution mancher der einfachsten hiebei in Betracht kommenden Verbindungen, also der Biderivate des Benzols, deren Kenntniss doch die Grundlage für derartige Betrachtungen bilden müsste, noch keineswegs soweit endgültig festgestellt ist, als es nach der dermalen herrschenden Benzoltheorie möglich erscheint. Zu diesen einfacheren Verbindungen gehören die isomeren Dioxybenzole und zwar insbesondere Resorcin und Hydrochinon, während für das Brenzcatechin die 1.2 Stellung jetzt allseitig als bewiesen angesehen zu werden pflegt. Zwar scheint man sich gegenwärtig vorwiegend der ursprünglich von Petersen aufgestellten, seiner Zeit aber noch nicht genügend durch Thatsachen gestützten Annahme, dass das Hydrochinon ein Para-Körper sei, zuzuneigen (so macht Fittig[1]) die Anerkennung dieser Annahme nur von dem — inzwischen geführten — Nachweis, dass das Dinitrobenzol ein Meta-Derivat sei, abhängig), indessen sind die Uebergänge, welche zu dieser Schlussfolgerung führen doch nicht frei von Widersprüchen.

Die Uebergänge, welche das Hydrochinon mit bekannten Phenol-Derivaten verbinden, sind wesentlich folgende:

1. Körner erhielt[2]) durch Oxydation des Amidophenols aus nichtflüchtigern (bei 114° schmelz.) Nitrophenol Chinon[3]). Dieser Uebergang pflegt wie alle, welche auf Chinon führen, (vielleicht mit Unrecht) nicht als beweiskräftig angesehen zu werden.

2. Petersen und Baehr-Predari[4]) erhielten aus dem von R. Schmitt aus nichtflüchtigem Nitrophenol erhaltenen bei 218° siedenden Chlorphenol mit Kali Hydrochinon, Faust[5]) erklärte diese Angabe dagegen in der bestimmtesten Weise für einen Irrthum; er erhielt aus demselben Chlorphenol Resorcin.

3. Auch aus einem Jodphenol ist durch Schmelzen mit Kali Hydrochinon erhalten worden, jedoch bestehen bezüglich der Jodphenole selbst noch Zweifel (vergl. die Zusammenstellung von Fittig a. a. O.).

---

[1]) Diese Berichte VII, 183.

[2]) Bull. de l'acad. r. de Belg [2] XXIV, 171.

[3]) Nicht Hydrochinon, wie sich im Jahresbericht f. 1867, 615 angegeben findet. Meine frühere Angabe, dass Körner aus flüchtigem Nitrophenol Chinon erhalten habe, beruht auf einem Irrthum.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 157, 127.

[5]) Diese Berichte VI, 1022.

Digitized by Google

Erinnert man sich ferner daran, dass C. Wurster[1]) noch vor Kurzem auf Grund des bekannten Ueberganges von Benzoldisulfosäure in Resorcin und Terephtalsäure geneigt zeigte, das Chinon (und somit das Hydrochinon) als 1, 3 Derivat anzusehen, so wird man zugeben müssen, dass die „Stellung" des Hydrochinons und Resorcins, ja selbst ihre Verknüpfung mit bereits bekannten Phenol-Derivaten z. B. mit den isomeren Nitrophenolen noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit ermittelt ist.

Ich hielt es daher nicht für überflüssig, den Uebergang von einem jetzt gut gekannten Phenol-Derivat, nämlich dem bei 114° schmelzenden Nitrophenol, welches durch seine Ueberführung in Anissäure und seinen Beziehungen zu Dinitrophenol und Dinitrobenzol[2]) von mir mit Sicherheit als ein 1, 4 Derivat erkannt ist, zu einem Dioxybenzol auf's Neue zu versuchen. Das Resultat meiner Versuche befindet sich in Uereinstimmung mit der Annahme Petersen's: ich erhielt Hydrochinon.

Der Weg, den ich einschlug, war folgender: der Methyläther des bei 114° schmelzenden, völlig reinen Nitrophenols wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, das so erhaltene Paraanisidin mit salpetriger Säure in Para-Diazoanisol verwandelt und das schwefelsaure Salz desselben durch Erhitzen mit Wasser zersetzt; hiebei wurde statt des sauren Methyläthers sogleich eine hinreichende Menge von freiem Hydrochinon erhalten, welche zur Feststellung seiner Identität und Reinheit genügte. Ich ging von dem Methyläther des Nitrophenols aus, weil ich bei der bekannten Zersetzlichkeit des Amidophenols nicht hoffen durfte, mit salpetriger Säure zu wohl charakterisirten Körpern zu gelangen.

Von den Eigenschaften der in Betracht kommenden Körper erwähne ich Folgendes:

Das Paranisidin ist eine farblose, an der Luft sich ähnlich wie Anilin bald bräunende, in grossen rhombischen Tafeln krystallisirende Substanz von eigenthümlichem nicht unangenehmen, honigartigem Geruch. Durch Destillation kann es leicht rein erhalten werden, der Siedepunkt liegt bei 245—246° (Faden ganz in Dampf); mit Wasserdämpfen fand ich es im Gegensatz zu den Angaben Brunck's[3]) sehr wenig flüchtig. Es erstarrte am eingetauchten Thermometer bei 51—52°. Ich isolirte es aus dem Reduktionsgemisch nach stattgefundener Reduktion direkt durch Zusatz überschüssiger Natronlauge und Ausschütteln mit Aether.

Die durch Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefelsauren oder salpetersauren Salzes mit wenig Wasser berei-

[1]) Diese Berichte VI, 1547.
[2]) Diese Berichte VII, 42 und 874.
[3]) Kekulé, Lehrbuch, III, 79.

Digitized by Google

teten Diazoverbindungen sind von merkwürdiger Beständigkeit. Nachdem ich vergeblich versucht hatte, sie mit Hülfe von Alkohol und Aether in fester Form abzuscheiden, fand ich, dass dies sehr leicht durch direktes langsames Eindampfen der wässrigen Lösung auf einem nur schwach erwärmten Wasserbade gelingt. Die hiebei ausschiedenen breiten flachen Nadeln schliessen nur einige wenige Stickstoffbläschen ein; man befreit sie von der Mutterlauge und Spuren anhaftender Oeltröpfchen durch Abpressen zwischen Fliesspapier und wäscht sie einigemal mit Aether-Alkohol. Das schwefelsaure und salpetersaure Diazoanisol wird so in farblosen Krystallen erhalten, welche sich bei längerer Aufbewahrung schwach bräunen; nur das salpetersaure explodirt dnrch Schlag. Die Analyse ergab im salpetersauren Salz 20.66 pCt. N. (die Formel $C_6 H_4 (OCH_3) (N_2) NO_3$ erfordert 21.32 pCt., im schwefelsauren Salz 13.23 pCt. S. (die Formel $C_6 H_4 (OCH_3) (N_2) SO_4 H$ erfordert 13.01 pCt.

In Uebereinstimmung mit ihrem sonstigen Verhalten zersetzen sich die Salze des Paradiazoanisols beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren äusserst langsam. Bei lebhaftem Kochen gehören zur vollständigen Zersetzung Stunden, beim Erwärmen auf dem Wasserbad Tage; ich zog es daher vor, die Lösung (in der Regel direkt die durch Einleiten von salpetriger Säure erhaltene Lösung, nachdem etwas absorbirte salpetrige Säure durch gelindes Erwärmen verjagt war) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf etwa 140° zu erwärmen, wobei die Zersetzung vollständig stattfand und ausserdem in Folge des Luftabschlusses ein weit reineres Produkt erzielt wurde. Der grössere Theil der Diazo-Verbindung verwandelt sich hiebei (ebenso beim Kochen in offenen Gefässen) in eine braune dickflüssige Substanz[1]) welche wahrscheinlich im Wesentlichen ein Methyläther des Hydrochinons ist, der kleinere Theil geht in Hydrochinen über, welches dem wässerigen Röhreninhalt durch Schütteln mit Aether entzogen wird. Bemerkenswerth ist, dass auch aus der (verdünnten) Lösung des salpetersauren Diazoanisols auf gleiche Art nicht Chinon, sondern Hydrochinon erhalten wurde.

Durch Abpressen der in dem Aetherrückstande ausgeschiedenen Krystalle zwischeu Fliesspapier und Destillation gereinigt, bildete das so erhaltene Hydrochinon eine krystallinische, fast farblose Masse (aus Wasser wurden 6seitige kleine Tafeln erhalten) vom Schmelzp.

[1]) Die Analyse des ersten bei der Destillation dieses noch nicht hinreichend untersuchten Produkts erhaltenen Antheils ergab ein annähernd auf die Formel $C_6 H_4 (OCH_3) OH$ stimmendes Resultat; beim Erhitzen mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf ca. 180° wurden aufs Neue kleine Mengen Hydrochinon erhalten, im letzteren Falle ausserdem ein beim Oeffnen der Röhre unter starkem Druck entweichendes Gas, das über Wasser aufgefangen mit grüngesäuerter Flamme brennte (wahrscheinlich $CH_3 Cl$).

Digitized by Google

171° und der durch die Formel $C_6 N_4 (OH)_2$ verlangten Zusammensetzung (gef. 65.15 C und 5.73 H; ber. 65.45 C und 5.45 H). Es zeigte in concentrirter Lösung die von Wöhler[1]) beschriebenen Reactionen gegen Eisenchlorid, starke Salpetersäure, Silbernitrat, chromsaures Kali (Auscheidung von Chinhydron) ferner gegen essigsaures Kupfer ($Cu_2 O$ - Ausscheidung unter Entwicklung von Chinon); mit Schwefelwasserstoff bildete es die charakteristischen kleinen rhomboëdrischen Krystalle $3 C_6 H_6 O_2 + H_2 S$. Die verdünnte Lösung entwickelte beim Erwärmen mit Oxydationsmitteln starken Geruch nach Chinon. Durch Eisenchlorid wurden einmal aus einer mässig concentrirten Lösung neben Chinhydron gelbe Krystalle von Chinon erhalten, welche bei 116° schmolzen. Mit essigsaurem Blei gab es keine Füllung, war also frei von Brenzcatechin.

Als besonders charakterisisch erwies sich noch die Bildung von Chinizarin beim Erhitzen mit Phtalsäure-Anhydrid und Schwefelsäure. Das nach dem Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Auflösen in heissem Alkohol theils beim Erkalten in kleinen glänzenden bräunlichgelben Blättchen auskrystallisirte, theils durch geringen Wasserzusatz ausgefällte Produkt ergab alle von Grimm[2]) angegebenen Reactionen; sublimirt schmolz es bei 193°. Das Absorptionsspectrum stimmte mit dem von Kundt beschriebenen überein und war namentlich in ätherischer und schwefelsaurer Lösung sehr brillant.

Der Schluss auf die 1.4 Stellung des Hydrochinons und Chinons, welcher sich aus obigen Thatsachen ohne jede Voraussetzung in Betreff eines anderen Benzolderivates ergiebt[3]), ist theoretisch insofern interessant, als er zur Annahme der Auffassung von Gräbe für das Chinon zwingt, falls man an der Benzolformel von Kekulé festhalten will; betont man dagegen nur die ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatone, so sind noch mehrere Formeln denkbar, wie sich aus nachstehenden Schematen ergiebt, von denen 2. mit der Formel von Petersen[4]) identisch ist:

---

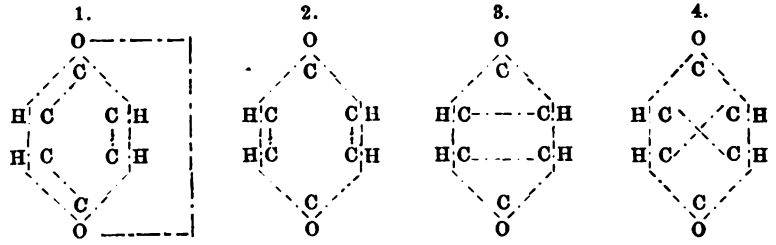
[1]) Ann. Chem. Pharm. 51, 145.

[2]) Diese Berichte VI, 506. Nur die Zinkstaub-Reaction unterblieb selbstverständlich aus Mangel an Material.

[3]) Derselbe befindet sich vollkommen in Uebereinstimmung mit der soeben von Armstrong beschriebenen interessanten Bildung von Dichlorchinon aus Dichlorparanitrophenol, sowie mit dem von C. Wurster u. E. Nölting auf's Neue bestätigten Zusammenhange zwischen Resorcin und gew. Dinitrobenzol.

[4]) Diese Berichte VI, 402.

Digitized by Google



Die früher angekündigten Versuche zur weiteren Feststellung des Zusammenhanges zwischen Paranitrophenol und Anissäure habe ich, obwohl sie fast überflüssig waren, ausgeführt und will ihr Resultat hier kurz angeben.

Das Paranisidin verbindet sich mit Schwefelkohlenstoff beim Zusammenreiben sehr leicht; die Masse wird zuerst flüssig und dann plötzlich fest. Die Addition in alkoholischer Lösung durch Erwärmen auszuführen, ist weniger vortheilhaft, weil dabei unter Schwefelwasserstoffentwicklung vorwiegend Anisolsulfoharnstoff entsteht, dessen Bildung sich auch bei dem ersteren Verfahren nicht ganz vermeiden lässt. Er scheidet sich beim Behandeln der fest gewordenen Masse mit alkoholischer Jodlösung (von der übrigens bis zum Auftreten der Reaction von freiem Jod nie auch nur annähernd die theoretische Menge verbraucht wurde) neben dem Schwefel aus und kann von demselben durch Schwefelkohlenstoff getrennt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein erhalten werden. Der Anisolsulfoharnstoff bildet kleine seidenglänzende, selbst in siedendem Alkohol schwer lösliche Blättchen von etwa 185° Schmp. und der Zusammensetzung $[C_6H_4(OCH_3)NH]_2CS$. Aus der von dem ausgeschiedenen Schwefel und Anisolsulfoharnstoff abfiltrirten Flüssigkeit schied sich nach dem Abdestilliren des Alkohols auf Zusatz von Wasser ein dunkel gefärbtes, jodhaltiges, für sich nicht unzersetzt destillirbares und mit Wasserdämpfen nur sehr wenig flüchtiges Oel aus. Auch durch Einleiten von Wasserdampf in das auf 170—180° erhitzte Oel konnten nur kleine Mengen einer gelben, bei etwa 270° siedenden, senfölartig riechenden Flüssigkeit erhalten werden (gef. 19.78 pCt. S; berechnet für $C_6H_4(OCH_3)NCS$ 19.39 pCt.), der grösste Theil blieb als ein dunkles Harz zurück. Ich zog es daher vor, das dunkle Oel direkt mit Kupferpulver zu erhitzen. Der furchtbare Geruch des Isonitrils trat alsbald auf und machte später einem bittermandelartigen Geruch Platz. Die Ausbeute an dem nach mehrstündigem Erhitzen auf 200° abdestillirten Nitril war sehr unbefriedigend, auch konnte dasselbe selbst durch nochmalige Rectification über Kupfer nicht schwefelfrei erhalten werden. Die Zersetzung durch kochende alko-

Digitized by Google

holische Kalilauge (Salzsäure war in diesem Falle leider unanwendbar) fiel noch unbefriedigender aus; es entstand eine braune, sich bei Luftzutritt sofort lebhaft grün, beim Ansäuern roth färbende Flüssigkeit, aus der nur in einem Falle kleine Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Säure isolirt werden konnten. Dieselbe erwies sich durch ihren Schmelzpunkt (176—177°) als Anissäure.

Ich habe ferner versucht, das durch trockne Destillation der Bromanissäure mit Alkalien entstehende Bromanisol auf dem früher angegebenen Wege in eine Methoxybenoësäure überzuführen. Die Bromanissäure, welche man am besten durch Bromiren der Anissäure unter heissem Wasser darstellt, schmilzt im reinen Zustande bei 213 bis 214°. Da die Ausbeute von Bromanisol aus derselben eine äusserst geringe ist (am höchsten fand ich sie noch bei Destillation mit Natronkalk, jedoch entsteht auch hierbei wesentlich Phenol), liess ich mich verleiten, auch ein etwas niedriger schmelzendes und vielleicht durch Isomere verunreinigtes Material anzuwenden und erhielt in Folge dessen ein unklares Resultat. Das erhaltene Bromanisol zersetzte sich mit Jodmethyl und Natrium nur äusserst träge beim Erwärmen und erwies sich freilich schon hiedurch von dem aus Paranitrophenol erhaltenen, bei welchem die Reaction, einmal eingeleitet, stürmisch verläuft, verschieden; bei der Oxydation des entstandenen Cresolmethyläthers konnten aber nur Spuren einer hochschmelzenden (160—170°) Säure aufgefunden werden (Anissäure?). Nimmt man an, dass die Bromanissäure der Nitroanissäure entsprechend constituirt ist, OCH_3 und Br also in der 1.2 Stellung enthält, so wäre die Verbrennung einer etwa vorübergehend entstandenen Ortho-Methoxybenzoësäure erklärlich.

Königsberg i. Pr., Universitäts-Laboratorium, den 15. Juli 1874.

---

289. K. Zaleski: Ueber die Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im chemischen Laboratorium des technischen Instituts zu Krakau fand Prof. Radziszewski eine authentische Sammlung von Präparaten, die vor Jahren von Walter dargestellt worden sind, und darunter eine ansehnliche Menge Moringasäure[1]). Aufgefordert von

[1]) Walter erhielt die Moringasäure neben der Behensäure und anderen fetten Säuren aus dem Behenöl, dem fetten Oel der Behennüsse (*Moringa aptera*). Nach der von Walter ausgeführten Analyse, wobei er 74.9 pCt. C, 11.8 pCt. H und 13.3 pCt. O erhielt, entspricht dieser Säure die Formel $C_{15}H_{28}O_2$. Ihr specifisches Gewicht = 0.908 bei 12.5 pCt. C. *Comptes rendus* Bd. XXII, S. 1145 und Annalen der Chemie u. Pharmacie Bd. LX 272.

Digitized by Google

Prof. Radziszewski, unternahm ich unter seiner Leitung einige Versuche, welche eine Aufklärung über das Verhalten der Moringasäure gegen gewisse chemische Agentien, sowie den möglicherweise bestehenden Zusammenhang zwischen der Moringa- und der Oelsäure zum Zwecke hatten.

Boudet zeigte schon im Jahre 1832, dass die Oelsäure unter Einwirkung salpetriger Säure sich in einen festen isomeren Körper, die Elaïdinsäure, verwandelt; gestützt auf diese Thatsache, wollte ich erfahren, wie sich die Walter'sche Moringasäure unter diesen Bedingungen verhält. Einige Blasen salpetriger Säure, eingeleitet in gekühlte Moringasäure, reichten schon aus, um sie in einen festen, gelblichen Körper zu verwandeln. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, hierauf aus Aetheralkohol, scheidet sich der Körper in gelblichen, warzenförmigen Krystallen aus. Um ihn chemisch rein zu erhalten, trocknete ich ihn über Schwefelsäure, filtrirte durch Thierkohle, und nach zweimaligem Umkrystallisiren schied er sich aus Aetheralkohol in warzenförmigen, aus reinem Alkohol in schuppenförmigen Krystallen aus. Der so erhaltene Körper zeigte einen Schmelzpunkt von 49° C. 0.2201 Grm. der Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.6104 Grm. CO_2 und 0.2381 Grm. H_2O, was entspricht 75.64 pCt. C und 11.99 pCt. H. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, sowie die Resultate der Analyse zeigen zur Genüge seine Identität mit der Elaïdinsäure und führen zum Schlusse, dass Walter eine unreine Oelsäure irrthümlich für eine neue Verbindung (die Moringasäure) hielt.

C. Overbeck's ausführliche Arbeiten über die Oelsäure[1]) haben gezeigt, dass die Oelsäure, unter geeigneten Bedingungen mit Brom behandelt, ein Additionsprodukt, das Bibromid der Oelsäure

$$C_{18}H_{34}Br_2O_2,$$

liefert, welches durch Behandlung mit Aetzkali hierauf in die Stearolsäure $C_{18}H_{32}O_2$ übergeht, und zwar nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{34}Br_2O_2 + 2KHO = C_{18}H_{32}O_2 + 2KBr + 2H_2O.$$

Denselben Weg einschlagend, versetzte ich kühl gehaltene Oelsäure (Walter's Moringasäure) mit Brom (zwei Atome), worauf die Säure eine dickere Consistenz und eine rothe Färbung annahm. Um den Bromüberschuss zu entfernen, setzte ich nach vollendeter Reaktion eine wässrige Aetzkalilösung hinzu und löste die gebildete Seife in Weingeist. Die alkoholische Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt, scheidet die Bromverbindung in Gestalt eines dunkelbraunen Oels aus. Man wäscht dieselbe mehrmals mit Wasser, löst in Aether auf, und nach Entfernung desselben mittelst Destillation trocknet man über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung ist

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CLX, S. 39.

Digitized by Google

vollkommen identisch mit dem von Overbeck beschriebenen Bibromid der Oelsäure; um aber in der Beziehung jeden möglichen Zweifel zu beseitigen, behandelte ich das Bibromid mit einer alkoholischen Aetzkalilösung und zwar zuerst in einem offenen Kolben und hierauf mit einer frischen Menge Aetzkali in einer dicht verschlossenen Champagnerflasche bei einer Temperatur von 100° C. sechs Stunden lang. Sodann entfernte ich durch Filtration das ausgeschiedene Bromkalium und versetzte das Filtrat mit Salzsäure; es schied sich eine dicke, ölige Flüssigkeit aus, die nach einiger Zeit erstarrte. Um diesen Körper zu reinigen, wurde er in Weingeist gelöst und so lange Wasser zugesetzt, als keine bleibende Trübung entstand. Aus dieser Lösung krystallisirte eine Verbindung in feinen, langen Nadeln, welche nochmals aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt, einen Körper mit sämmtlichen Eigenschaften der Stearolsäure darstellen. Er schmilzt bei 48° C. Die Analyse des Bariumsalzes, dessen Zusammensetzung nach Overbeck der Formel $\left.\begin{matrix}(C_{18}H_{31}O)_2\\ Ba\end{matrix}\right\}O_2$ entspricht, ergab folgende Resultate: 0.1135 Grm. der Substanz gaben 0.038 Grm. $BaSO_4$, äquivalent mit 0.0223 Ba = 19.64 pCt. Ba.

Indem ich so auf zwei verschiedenen Wegen zum Schlusse gelangte, welcher der Existenz der Walter'schen Moringasäure widerspricht, wollte ich noch die Veränderungen näher kennen lernen, die die Säure beim Schmelzen mit festem Aetzkali erleidet. Ein Theil dieser Verbindung, mit einem Ueberschusse von festem Aetzkali und etwas Wasser in einer Silberschale geschmolzen, wurde in eine braune Masse verwandelt. Dieselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt; es bildete sich eine ölige Flüssigkeit, die in Kurzem zu einem festen Kuchen erstarrte. Der Kuchen wurde ausgepresst und mehrmals aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, bis er schliesslich in Form von weissen Schuppen sich ausschied. Diese Verbindung schmilzt bei 69° C, ihre Analyse ergab Resultate, welche keinen Zweifel hegen lassen, dass ich mit reiner Palmitinsäure zu thun hatte, welche bekanntlich sich aus der Oelsäure neben der Essigsäure unter diesen Bedingungen bildet.

Palmitinsäure.	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	75	74.89
H_{32}	12.5	12.55
O_2	12.5	12.56.

Die von der unreinen Palmitinsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde abdestillirt, um im Destillat die gleichzeitig gebildete Essigsäure leichter nachweisen zu können. Die Menge derselben war aber so gering, dass ich sie nur qualitativ constatiren konnte. Der grösste Theil derselben hat sich wahrscheinlich in Folge zu starken Erhitzens mit

Digitized by Google

Aetzkali in kohlensaures Kalium und Sumpfgas zersetzt, so dass ich nicht im Stande war, eine quantitative Bestimmung derselben durchzuführen.

Die angeführten Thatsachen beweisen unleugbar, dass die Walter'sche Moringasäure bloss eine unreine Oelsäure ist. Die obigen Untersuchungen zeigen ferner, dass im Falle, dass eine chemische Verbindung keine charakteristisch individuellen Eigenschaften besitzt, wie dies z. B. bei der Oelsäure der Fall ist, die Elementaranalyse nicht ausreicht, um eine bestimmte Aussage über die Zusammensetzung und chemische Natur des betreffenden Körpers zu geben, und erst das Studium der Derivate und Zersetzungsprodukte kann eine entscheidende Antwort dieser Frage liefern.

Universitätslaboratorium zu Lemberg, Juni 1874.

---

290. E. Bandrowski: Beitrag zur Constitution des Phenylbromäthyls.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Im 3. Hefte dieser Berichte (VII. Band) hat Prof. Radziszewski eine Untersuchung über die Constitution des Phenylbromäthyls veröffentlicht, wodurch nachgewiesen wurde, dass diesem die Formel $C_6H_5 - CHBr - CH_3$ zukommt. Ich bin nun im Stande, zu Gunsten dieser Anschauung einen weiteren Beweis zu liefern. Phenylbromäthyl, mit Toluol und Zinkstaub versetzt, liefert mit Leichtigkeit einen bei 278—280° C. constant siedendem Kohlenwasserstoff, dessen sp. Gewicht 0.98 beträgt, und dem nach den bei der Analyse erhaltenen Resultaten:

	Gefunden.		Berechnet.
C	91.74	C	91.83
H	7.69	H	8.17

die Formel $C_6H_5 - C_2H_4 - C_6H_4 - CH_3$ zukommt.

Um die relative Structur der Seitenkette C_2H_4 zu bestimmen, wurde der Kohlenwasserstoff einer Oxydation mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen. Das Produkt der Oxydation bestand aus zwei Körpern, worunter einer in vorwiegender Menge sich als Parabenzoylbenzoësäure $C_6H_5 - CO - C_6H_4 - CO(OH)$ erwies (das Bariumsalz gab bei der Analyse 22.95 pCt. Ba anstatt der berechneten Menge 23.34 pCt. Ba), der andere sich aber so spärlich vorfand, dass eine eingehende Untersuchung unmöglich war.

Hiermit ist es abermals nachgewiesen, dass dem Phenylbromäthyl die Formel $C_6H_5 - CHBr - CH_3$ zukommt.

Lemberg, im Juni 1874.

Laboratorium des Prof. Radziszewski.

Digitized by Google

291. K. List: Erklärung.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Da die von Hrn. Prof. v. Gorup-Besanez in No. 10, S. 901 abgegebene Erklärung geeignet ist, Zweifel an der Vollständigkeit des Gmelin'schen Handbuchs als Material beim Quellenstudium zu erwecken, so muss ich darauf aufmerksam machen, dass aus den auf dem Titelblatte der einzelnen Bände angegebenen Jahreszahlen nicht darauf geschlossen werden darf, dass erst in dem betreffenden Jahre der ganze Band gedruckt, oder gar das Manuscript der ersten Bogen abgeschlossen sei. Vom 6. Bande, welcher die Erörterungen von R. Wagner und v. Gorup-Besanez hervorgerufen hat, sind, obgleich der Titel die Jahreszahl 1859 trägt, die beiden ersten Bogen schon im Anfang des April 1854 gedruckt. So erklärt es sich, dass der 6. Bogen dieses Bandes, welcher den Artikel Peucedanin enthält, zum Druck gelangt ist, bevor R. Wagner's ausführliche Abhandlung veröffentlicht wurde.

Zur weiteren Orientirung sei noch bemerkt, dass die erste Hälfte des 6. Bandes bis zum 30. Bogen, mit welchem meine Arbeit an dem Handbuch ihr Ende erreicht hat, schon im Sommer 1856 vollendet wurde.

Hagen i. W., den 15. Juli 1874.

---

292. W. Weith: Erwiderung.

(Eingegangen am 6. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer Abhandlung „Noch ein Wort über die Entschwefelung des Phenylsenföls" im letzten Hefte dieser Berichte [1]) hat Hr. A. W. Hofmann einige Sätze ausgesprochen, welche mich, zu meinem Bedauern, zwingen, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

1) muss ich constatiren, dass die neuerdings von Hrn. Hofmann angegebenen Thatsachen mit den in seiner ersten Kritik [2]) meiner Arbeit angeführten nicht im Einklang stehen. In der ersten Mittheilung sagt nämlich Hr. Hofmann, dass das Produkt der Einwirkung von Kupfer auf Phenylsenföl aus Sulfocarbanilid bestehe, welchem „reichliche Mengen harzartiger Materien" und „ganz wenige Procente Benzonitril" beigemengt seien. Vom Sulfocarbanilid erhielt Hr. Hofmann „sehr erhebliche Mengen", und er identificirte die Substanz durch Beobachtung der Eigenschaften und eine Schwefelbestimmung. —

[1]) Diese Ber. VII, S. 814.
[2]) Diese Ber. VII, S. 523.

Digitized by Google

Aus der jüngsten Mittheilung des Hrn. Hofmann erfahren wir dagegen, dass das Reactionsprodukt „sehr grosse Mengen von unverändertem Senföl“ enthalte, welches durch den Siedepunkt constatirt wurde. Von der Anwesenheit des in Hrn. Hofmann's voriger Abhandlung als „Hauptprodukt“ bezeichneten krystallinischen Sulfocarbanilids, von welchem ich keine Spur erhielt, ist dies Mal nicht mehr die Rede, ebensowenig wie in seiner vorigen Mittheilung der Anwesenheit des Senföls auch nur mit einer Silbe Erwähnung gethan wurde.

2) Hr. Hofmann nimmt in seiner neuesten Abhandlung die Priorität für die Umwandlung der Senföle in aromatische Nitrile, welche, so viel ich weiss, von mir zuerst ausgeführt und zur Synthese aromatischer Säuren verwerthet wurde, für sich in Anspruch. Er citirt hierbei seine früheren Abhandlungen über die Einwirkung der Phosphorbasen auf Senföle, welche ihn, wie er jetzt angiebt, zur Bildung der Nitrile geführt hat. Ein Jeder, der diese Abhandlungen [1]) durchliest, wird sich überzeugen, dass in denselben der Entstehung von Nitrilen mit keinem Worte Erwähnung geschieht. Vielmehr beschreibt Hr. Hofmann hier nur die Bildung der den Nitrilen isomeren Isocyanüre; dass es sich dort um diese handelt und nicht um ihre Isomeren, kann um so weniger bezweifelt werden, als Hr. Hofmann zu wiederholten Malen hervorhebt, dass die gebildeten Isocyanüre sich durch ihren furchtbaren Geruch ausgezeichnet haben, während bekanntlich die aromatischen Nitrile einen angenehmen Bittermandelölgeruch besitzen.

Wenn nun Hr. Hofmann jetzt sagt: „Der Gedanke, die Senföle zu entschwefeln und sie auf diese Weise in „„Nitrile““ zu verwandeln, ist nicht neu; ich habe denselben schon vor Jahren durch die Einwirkung der tertiären Phosphorbasen sowohl in der Reihe der fetten als auch der aromatischen Senföle verwirklicht,“ — während er durch die Einwirkung der Phosphorbasen auf Senföle faktisch nicht Nitrile, sondern Isocyanüre erhielt, so drückt er damit offenbar aus, dass die Umwandlung der aromatischen Isocyanüre in Nitrile, die ich durch directes Erhitzen bewirkt habe, schon vor meiner Arbeit bekannt gewesen sei. Eine solche Angabe findet sich aber weder als Versuch noch als Gedanke in irgend einer Abhandlung des Hrn. Hofmann ausgesprochen, und wenn man für diesen Gedanken eine Priorität beanspruchen will, so würde diese Hrn. Gautier [2]) gebühren, welcher die Umwandlung von Isocyanüren, wenigstens aus der Fettreihe, in Nitrile, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht hat, wie ich dies auch in meiner ersten, hierauf bezüglichen Mittheilung [3]) hervorzuheben nicht unterlassen habe.

[1]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. S. 46. Diese Ber. III, S. 766.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, S. 128.
[3]) Diese Ber. VI, S. 218.

Digitized by Google

3) Was weiter die Ausbeute an Benzoësäure anbetrifft, — Hr. Hofmann erhält davon nur 5, ich 20 pCt. der theoretischen Menge, — so kann ich meine früheren Angaben nicht modificiren. Hr. Hofmann widerspricht ebenso von Neuem meiner thatsächlichen Angabe, dass das Destillationsprodukt der Kupferphenylsenfölreaction entweder sofort oder jedenfalls nach einmaliger Rectification über Kupferpulver schwefelfrei sei. Er führt im Gegensatz hierzu an, dass dasselbe noch nach zwölfmaligem Rectificiren über Kupfer schwefelhaltig gewesen sei. Ich muss dem gegenüber meine früheren Angaben auf das Bestimmteste aufrecht erhalten und hervorheben, dass bei einer sorgfältig geleiteten und gut gelungenen Operation sogar das einmalige Rectificiren über Kupferpulver nicht erforderlich ist, um ein schwefelfreies Destillat zu erhalten. Sowohl Phenylsenföl als Sulfocarbanilid, die hier zunächst in Betracht kommen, geben bekanntlich in alkoholischer Lösung ihren Schwefel bei Einwirkung ammoniakalischer Silbernitratlösung quantitativ als Schwefelsilber ab. Ich hebe daher besonders hervor, dass das fragliche Produkt, in Alkohol gelöst, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erhitzt, nicht die mindeste Ausscheidung von Schwefelsilber bewirkt.

Zu einer neuerdings vorgenommenen Prüfung auf Schwefel wurde das ganze Reactionsprodukt verwendet, das durch einstündiges Erhitzen von 3 Gr. Phenylsenföl mit Kupferpulver auf 230° und einmalige Rectification über Kupferpulver gewonnen worden war. Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und Schmelzen wurde die organische Substanz zerstört. Im wässrigen Auszug der Schmelze liess sich durch Chlorbarium keine Schwefelsäure nachweisen. Das von mir früher und neuerdings wieder constatirte Vorkommen von freiem Anilin in dem Produkte der Phenylsenfölkupferreaction schliesst übrigens *a priori* die Anwesenheit von Phenylsenföl aus, da beide Körper sich bekanntlich direct zu Sulfocarbanilid vereinigen.

Wie dieser Widerspruch zu erklären, lasse ich dahingestellt. Die einzige Möglichkeit, diese unglaublich scheinenden Differenzen in dem einfachen Experimente der Schwefelprüfung zu entscheiden, dürfte die sein, dass ein anderer Chemiker sich der Mühe unterzieht, Phenylsenföl auf Kupfer nach der von mir angegebenen Vorschrift [1]) einwirken zu lassen und sich von der An- oder Abwesenheit von Schwefel im Reactionsprodukt zu überzeugen.

Zürich, den 3. Juli 1874.

---

[1]) Diese Ber. VI, S. 218 und VII, S. 791.

Digitized by Google

293. A. W. Hofmann: Bemerkungen zu der vorstehenden Erwiderung des Hrn. Weith.

Vor Allem muss ich die Gesellschaft um Entschuldigung bitten, dass ich in dieser Angelegenheit nochmals das Wort nehme, da der Umfang, welchen der Meinungsaustausch zwischen Hrn. Weith und mir angenommen hat, ausser allem Verhältnisse steht mit der Wichtigkeit des Gegenstandes, um den es sich handelt. Ich glaube aber gleichwohl, dass ich es Hrn. Weith sowohl als mir selber schuldig bin, die eben verlesenen Auslassungen desselben nicht unbeantwortet zu lassen.

Zunächst muss ich bedauern, dass sich Hr. Weith durch die Erinnerung an eine Arbeit über die Entschwefelung der Senföle im Allgemeinen und des Phenylsenföls im Besonderen beschwert fühlt, welche seiner Untersuchung um mehrere Jahre vorausgegangen ist. Ich glaube aber nicht, dass ich Hrn. Weith irgend wie zu nahe getreten bin.

Hr. Weith bemerkt in seiner am 4. März 1873 in der chem. Gesellschaft vorgetragenen Notiz ausdrücklich: „Das Nitril entsteht bei dieser Reaction (Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl) offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.“ Es sind also in diesem Processe zwei Phasen zu unterscheiden, zunächst Bildung von Isonitril durch Abspaltung des Schwefels und dann Umwandlung des Isonitrils in das isomere Nitril. Diese beiden Reactionen gesondert sind den Chemikern Jahre lang bekannt gewesen, ehe sich Hr. Weith mit dieser Frage beschäftigt hat. Dass sich Nitrile aus den Isonitrilen, schon durch Destillation oder Erhitzen letzterer in zugeschmolzenen Röhren bilden, wusste man aus Hrn. Gautier's Untersuchungen vom Jahre 1867 [1]). Mit dem Nachweise, den ich 1870 lieferte [2]), dass sich die Senföle in Isonitrile verwandeln, wenn man ihnen mittelst Phosphinen den Schwefel entzieht, war auch der Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen nicht nur im Gedanken, wie Hr. Weith meint, sondern thatsächlich durch den Versuch festgestellt. Die Arbeit des Hrn. Gautier „Verwandlung der Isonitrile in Nitrile“ hat Hr. Weith in seiner Mittheilung an die chemische Gesellschaft citirt, meine Arbeit „Umwandlung der Senföle in Isonitrile“ hat er unerwähnt gelassen. Ich schreibe dies einfach dem Umstand zu, dass ihm diese Arbeit unbekannt geblieben ist, verstehe aber nicht, warum sich Hr. Weith durch die Erinnerung an den Antheil verletzt fühlt, welchen meine Versuche an der Entwicklung dieser Frage gehabt haben. Das Verhältniss unserer Betheiligung ist einfach dieses. Im

[1]) Gautier, Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 128 (1867).
[2]) Hofmann, diese Berichte III, 766 (1870).

Digitized by Google

Jahre 1865 theilte Hr. Gautier Beobachtungen mit, nach denen sich die Isonitrile durch die Wärme in Nitrile verwandeln. Im Jahre 1870 habe ich die Senföle durch Entschwefelung in Isonitrile übergeführt, somit die für den Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen noch fehlende Brücke geliefert. Im Jahre 1873 hat Hr. Weith gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kupfer auf Senföle sich zunächst Isonitrile und dann Nitrile bilden. Hr. Weith hat also nicht den Uebergang von den Senfölen zu den Nitrilen kennen gelehrt, sondern er hat gezeigt — und das ist sein unbestrittenes Verdienst — dass die beiden Phasen dieses Uebergangs, welchen man vordem in zwei aufeinander folgenden Operationen vollziehen musste, in einem Processe ausgeführt werden können. *Suum cuique!*

Hr. Weith macht mir ferner einen Vorwurf daraus, dass ich in meiner letzten Notiz auf das früher von mir als Hauptproduct der Reaction erwähnte Sulfocarbanilid nicht zurückgekommen sei. Ich bin aber überhaupt auf die complexe Reaction zwischen Kupfer und Phenylsenföl gar nicht mehr eingangen, schon desshalb weil Hr. Weith angezeigt hat, dass er mit der näheren Untersuchung der neben dem Benzonitril auftretenden Verbindungen beschäftigt sei. Es ist aber auch heute nicht zu spät, die Bedingungen des Versuchs näher anzugeben, unter denen ich das Sulfoarbanilid erhalten habe.

10 Grm. Phenylsenföl, durch Rectification über Phosphorsäure von Spuren von Sulfocarbanilid befreit, wurden mit einem Ueberschusse von metallischem Kupfer bei einer Temperatur zwischen 200 bis 230° erhalten, bis der Geruch des Senföls nahezu verschwunden war; hierzu waren etwa 3 Stunden erforderlich. Als nun das Reactionsproduct destillirt wurde, erstarrte das Destillat zu einer weichen krystallinischen Masse, welche mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt, reines Sulfocarbanilid darstellte. Von einem auf diese Weise gewonnenen Producte hab' ich früher die Analyse mitgetheilt. In dem angeführten Versuch wurden 1.5 Grm. reines Sulfocarbanilid erhalten.

Um nun schliesslich noch einmal auf den eigentlichen Gegenstand dieser Meinungsverschiedenheit zurückzukommen, so scheint mir die Frage durch Hrn. Weith's Versuche einerseits und durch die meinigen andrerseits, so ziemlich erledigt.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir niemals in den Sinn gekommen ist, die Angabe eines so anerkannten Chemikers wie Hr. Weith, dass er durch einstündiges Erhitzen von Phenylsenföl mit Kupfer und nochmalige Rectification über Kupfer, schwefelfreies Benzonitril erhalten habe, zu bezweifeln. Was ich gesagt habe und was ich heute wiederhole, ist dieses: dass meine Versuche ein abweichendes Ergebniss geliefert haben, und dass zumal die Ausbeute an Benzonitril stets eine äusserst minimale gewesen ist. Ich habe ferner gesagt, dass

Digitized by Google

sich die Einwirkung des Kupfers auf das Phenylsenföl in meinen Versuchen als ein sehr complexer Zersetzungsprocess dargestellt habe; ich habe aber auch nicht unterlassen, hinzuzufügen, dass ich Angesichts dieser Abweichungen glauben müsse, unter wesentlich anderen Bedingungen als Hr. Weith gearbeitet zu haben.

Dass diese Voraussetzung nicht ganz unzutreffend war, ergiebt sich alsbald aus Hrn. Weith's zweiter Mittheilung. Während in dem ersten Aufsatze von Quantitäten gar nicht die Rede ist, erhellt aus dem zweiten, dass Hr. Weith mit sehr kleinen Mengen gearbeitet hat, welche zumal bei den Ausbeuteversuchen zwischen 1.8 Grm. und 5 Grm. schwankten. Bei meinen Versuchen wurden grössere Mengen (5 bis 15 Grm.) angewendet, Quantitäten, welche indessen nach der ersten Veröffentlichung Hrn. Weith's über diesen Gegenstand keineswegs exceptionelle genannt werden können.

Aber selbst beim Arbeiten mit sehr geringen Mengen und unter Bedingungen, welche ihm eine vollständige Entschwefelung seines Products gestatteten, war es Hrn. Weith doch nicht gelungen mehr als durchschnittlich den fünften Theil des angewendeten Senföls in Benzonitril überzuführen. Die übrigen vier Fünftel verwandelten sich in andere Producte, unter denen er Anilin und Diphenylamin, Ammoniak, Blausäure und seltener auch Schwefelwasserstoff bereits erkannt hat. Es will mich bedünken, als ob denn doch die Entschwefelung des Phenylsenföls mittelst Kupfer, auch in Hrn. Weith's Händen nicht so ganz glatt und einfach verlaufen sei!

Arbeitet man mit grösseren Mengen, wie dies bei meinen Versuchen der Fall war, so bleibt stets eine grosse Menge von Senföl unangegriffen, und versucht man nun die Entschwefelung durch längere Digestion zu vervollständigen, so bilden sich, wie bereits bemerkt, stets erhebliche Mengen von Sulfocarbanilid. Die Entstehung dieses Körpers ist nicht schwer verständlich. Hr. Weith selbst hat gezeigt, dass, bei Anwendung von kleinen Mengen, unter den Destillationsproducten Anilin auftritt, und er hat diese Beobachtung als Beweis angeführt, dass in seinem Product kein unverwandeltes Senföl mehr vorhanden gewesen sein könne. Dieser Auffassung schliesse ich mich vollkommen an, aber Hr. Weith wird mir wahrscheinlich beipflichten, wenn ich behaupte, dass das Auftreten von Anilin unter den Reactionsproducten, wenn noch unzersetztes Senföl vorhanden ist, die Bildung von Sulfocarbanilid zur Folge haben muss. Man wird also bei Anwendung grösserer Mengen, in welchem Falle das Senföl nur langsam verschwindet, letzteres durch das sich bildende Anilin schliesslich in Sulfocarbanilid verwandelt wieder finden. In dem Maasse als sich mehr Sulfocarbanilid erzeugt, wird sich aber auch die Ausbeute an Benzonitril vermindern, und es ist daher nicht zu verwundern, dass ich mit grösseren Mengen arbeitend, nicht 20 pCt., sondern nur durchschnitt-

Digitized by Google

lich 5 pCt. erhalten habe, und ebenso, dass es mir selbst nach vielfachem Rectificiren über Kupfer nicht gelungen ist ein schwefelfreies Destillat zu erhalten. Die scheinbar so widersprechenden Ergebnisse, zu welchen wir, Hr. Weith und ich, durch unsere Versuche geführt worden sind, lassen sich also ohne allzugrosse Schwierigkeit mit einander in Einklang bringen.

Jedenfalls hat diese etwas umfangreiche Discussion den Nutzen gehabt, dass wer sich später mit der Entschwefelung des Phenylsenföls befassen wird, sich im Besitz von eingehenderen Angaben befindet, nach denen er die bei seinen Operationen erzielte Ausbeute bemessen kann.

Hätte Hr. Weith in seinem ersten Aufsatze, das was er unter einer „sehr befriedigenden Ausbeute“ in dem gegebenen Falle verstand, etwas näher erörtert, hätte er angegeben, wie er dies in der späteren Mittheilung gethan hat, dass bei seinen Versuchen doch nicht mehr als 20 pCt. des angewendeten Senföls in Benzonitril übergingen, während 80 pCt. in anderweitige Producte Anilin, Diphenylamin u. s. w. zersetzt wurden, hätte er weiter die Quantitäten erwähnt, mit welchen er gearbeitet hat, um selbst diese Resultate zu gewinnen, es würde mir niemals eingefallen sein, durch Mittheilung meiner scheinbaren Misserfolge diese Aufklärungen über die Entschwefelung des Phenylsenföls zu veranlassen und diese ganze Discussion wäre alsdann gegenstandslos gewesen.

Correspondenzen.

294. R. Gerstl, aus London, den 1. Juli.

In der Sitzung der Chemischen Gesellschaft vom 18. v. Mts., der letzten der Session 1873—74, kamen die folgenden Mittheilungen zum Vortrag:

„Einwirkung von Chlor, Brom u. s. w. auf Isodinaphtyl,“ von W. Smith. Verfasser hat vor einiger Zeit Isodinaphtyl $C_{20}H_{14}$ durch Einwirkung von Hitze auf Naphtalin erhalten. Behandlung jenes Körpers mit Chlor liefert $C_{20}H_{14}Cl_2$, ein in Alkohol und Aether lösliches, in Wasser unlösliches amorphes Pulver. Brom ergab nicht die analoge Verbindung, sondern eine Mischung, die die Verbindung $C_{20}H_7Br_7$ enthielt. Mit Schwefelsäure bildet Isodinaphtyl eine Sulfosäure, welche bei niedriger Temperatur in langen, dünnen Nadeln sublimirt. Die Lösungen aller Isodinaphtylsalze fluoresciren.

„Steinkohlentheer-Kresole und einige Abkömmlinge von Parakresol,“ von H. E. Armstrong und C. L. Field. Käufliche bei 190

Digitized by Google

bis 205° kochende Kresylsäure wurde etwa 20 Stunden mit ihrem Gewichte Schwefelsäure bei 100° digerirt, das Produkt, nach Fortschaffen der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und sodann mit Ueberschuss von Aetzbarythydrat versetzt, — es fiel basischer parakresolsulfosaurer Baryt nieder. Im Filtrate fanden sich die Kalisalze von Phenolparasulfosäure, Phenolmetasulfosäure und einer Kresolsulfosäure; aus letzterer erhielten Untersucher ein Kresol, das sich als reines Orthokresol erwies. Das erwähnte basische Barytsalz wurde in die entsprechende Kaliverbindung übergeführt und diese mit verdünnter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 160° erhitzt; es trat Spaltung in $HKSO_4$ und reines, bei 198—201° siedendes Parakresol ein. Dieses letztere liefert bei Behandlung mit Salpetersäure zwei Nitrokresole: das eine ist ein gelbes, flüchtiges, bei 0° erstarrendes Oel, das andere ein fester, krystallinischer Körper; weitere Einwirkung von Salpetersäure verwandelt beide in bei 83° schmelzendes Dinitrokresol. Das parakresolsulfosaure Kali wird durch Salpetersäure in erster Stufe in nitroparakresolsulfosaures Kali und nachher in Dinitrokresol übergeführt. Dieses Dinitrokresol und das obenerwähnte flüchtige Oel geben isomere Dibromnitrokresole. Das Kalisalz der Parakresolsulfosäure wird durch Brom zuerst in mono- und dann in dibromparakresolsulfosaures Kali verwandelt.

„Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen," von H. E. Armstrong und W. H. Pike. Mit Bezugnahme auf frühere Untersuchungen in dieser Richtung zogen Verfasser in Erwägung, welche der folgenden Reactionsgleichungen in verschiedenen Fällen Geltung hätte:

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + RH = SO_2\begin{cases}R\\OH\end{cases} + HCl$$

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + RH = SO_2\begin{cases}Cl\\R\end{cases} + H_2O$$

$$SO_2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + 2RH = SO_2\begin{cases}R\\R\end{cases} + HCl + H_2O.$$

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure liefert Reactionen, welche durch folgende Gleichungen ausdrückbar sind:

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + 2RH = 2SO_2\begin{cases}R\\Cl\end{cases} + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + 3RH = SO_2\begin{cases}R\\R\end{cases} + SO_2\left\{\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}\right. + H_2O + HCl$$

$$\left.\begin{matrix}SO_2Cl\\O\\SO_2Cl\end{matrix}\right\} + RH = SO_2 + RHSO_3 + Cl_2.$$

Es entwickelt sich aber das Chlor nie als solches, sondern tritt in chlorirten Körpern auf; so liefert z. B. Phenol eine Mischung

Digitized by Google

der zwei isomeren Monochlorphenole und der zwei Monochlorphenolsulfosäuren.

„Haloïdabkömmlinge der Nitrophenolsäuren," von H. E. Armstrong und F. D. Brown. Das Kalisalz der Jodnitrophenolsulfosäure giebt mit Brom die entsprechende Säure

$$C_6 H_2 Br . NO_2 . OH . SO_3 H,$$

welche identisch ist mit dem durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenolsulfosäure erhaltenen Produkte. Zwei isomere Nitrophenolsulfosäuren entstehen durch Behandlung des flüchtigen Nitrophenols mit Schwefelsäure, die mit Brom zwei isomere Bromonitrophenolsulfosäuren bilden. Weitere Bromirung verwandelt beide in bei 117° schmelzendes Dibromnitrophenol, während Salpetersäure sie in isomere Bromdinitrophenole überführt.

„Zersetzung des (bei 125° schmelzenden) Dichlornitrophenols durch Wärme," von H. E. Armstrong und F. D. Brown. In dieser Reaction entweicht aller Stickstoff in Gestalt von N, NO und NO_2, während drei feste Körper zurückbleiben, von denen einer als Dichlorchinon constatirt wurde. Aus der Bildung der letzteren Substanz glauben Untersucher folgern zu dürfen, dass Chinon ein Paraabkömmling und nicht, wie allgemein angenommen worden, ein Orthokörper sei.

„Behandlung von Ricinusöl mit Ueberschuss von Aetzkalihydrat," von E. Neison. Je nach der Temperatur, bei der die Destillation ausgeführt wird, treten verschiedene Zersetzungsprodukte auf; immer aber finden sich Octylalkohol und Methylhexylketon vor; zuweilen ergiebt sich auch etwas Octylen niemals aber Heptylalkohol. Verfasser beabsichtigt, die erwähnten Produkte und ihre Derivate näherzu studiren.

„Wasserstoffpersulfid," von W. Ramsay. Uebergiesst man Calciumpersulfid mit verdünnter Salzsäure, so sinkt ein schweres Oel zu Grunde, das analysirt eine von $H_2 S_7$ bis $H_2 S_{10}$ variirende Zusammensetzung aufweist. Die Verbindung kann selbst unter vermindertem Druck nicht destillirt werden, schmeckt unangenehm sauer, und ihre Dämpfe reizen die Augen zu Thränen. Wasserstoffpersulfid ist ein bedeutend mächtigeres Reductionsmittel, als Schwefelwasserstoff.

„Suberon," von C. Schorlemmer und R. S. Dale. Mittheilung hierüber ist bereits in No. 10, S. 807 dieser Berichte von den Verfassern selbst gemacht worden.

„Einwirkung von Chlornitrosyl auf Phenol," von A. W. Tilden. Es entsteht in erster Reihe Chinon, das dann in chlorirte Chinone übergeht, und das Chlornitrosyl wird zu Chlorammonium.

„Bestimmung des Wassers und der Kohlensäure in der Atmosphäre," von D. Tommasi. Durch einen Glasballon von etwa 8—10 Liter Capacität, in welchen ein Oelmanometer, ein Thermometer und ein mit Aetzkali gefüllter Metallcylinder eingesenkt sind, wird einige

Digitized by Google

Zeit lang ein Strom der zu untersuchenden Luft geleitet; man schliesst dann alle Oeffnungen der Flasche, lässt dieselbe einige Minuten bei Seite stehen und liest nachher den Stand des Manometers ab.

„Bestimmung von Ozon in Gegenwart von Chlor," von D. Tommasi. Die zu untersuchende Luft wird einmal direkt durch eine Normallösung von Ferrocyankalium streichen gelassen, das andere Mal erst durch eine mit Platinschwarz gefüllte Röhre geleitet und nachher in eine gleiche Quantität Ferrocyankaliumlösung geführt.

„Constitution des Harnstoffs," von D. Tommasi. Verfasser verwirft die üblichen zwei Formeln:

$$CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2,$$

da keine Verbindung bekannt wäre, in welcher mehr als zwei Wasserstoffe durch Alkoholradjcale vertreten seien, und er schlägt die folgende Gruppirung vor: H.HN.CO.NH.H.

„Restitution „verbrannten" Stahls," von S. L. Davies. Sogenannter „verbrannter" Stahl kann durch Eintauchen in glühendem Zustande in ein Gemisch von Harzöl und Rückstand von Paraffindestillation, nachher Wiedererhitzen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise in guten Stand gebracht werden.

„Anilin und seine Homologen in Theerölen," von W. Smith. Dieselben finden sich in wechselnden Mengen in den Anthracenölen, Kreosotölen, in gewöhnlicher Steinkohlennaphta.

In der Geologischen Gesellschaft kam in einer der Sitzungen des vorigen Monats eine längere Mittheilung über die diamantführenden Gesteine Südafrikas, von Maskelyne und Flight, zum Vortrag. Die untersuchten Muster stammen aus verschiedenen Lokalitäten und verschiedenen Tiefen, sind aber im Wesentlichen von ganz gleicher Art. Das Gestein ist eine weiche, leicht zerstäubende Masse von lichtgelber Farbe in Mustern aus oberflächlichen Wäschereien und olivengrüner bis blaugrauer Farbe bei aus einiger Tiefe stammenden Stücken. Die Masse ist durchdrungen von Fragmenten mehr oder weniger veränderten Thonschiefers und einem glimmerartig aussehenden Mineral der Vermiculitgruppe, das zuweilen zu einem wichtigen Bestandtheile des Gesteins wird, welch' letzteres auch hellgrüne Krystalle von Bronzit und manchmal auch ein hornblendeartiges, dem Smaragdit ähnliches Mineral enthält. Nebst der grünen Varietät findet sich auch ein blass hellbrauner Bronzit vor. Hyalit und Hornstein sind durch den grössern Theil der Gesteinmasse verbreitet, und Calcit wird in jedem Theile angetroffen. Die Analysen zeigen, dass es sich hier um ein einstiges plutonisches Gestein, Bronzit, handelt, das in wasserhaltiges Magnesiasilicat verwandelt ist. Uebersieht man die Abwesenheit von Olivin und der kleinen Menge von augitartigem

Digitized by Google

Mineral, so liesse sich das südafrikanische Gestein mit dem wohlbekannten Cherzolin-Gestein vergleichen.

Die Diamanten werden am häufigsten, oder, wie behauptet wird, ausschliesslich nur in der Nähe von Dioritdämmen, welche das Hauptgestein durchschneiden, angetroffen. Aus den Charakteren der aus verschiedenen Plätzen kommenden Diamanten glauben Verfasser schliessen zu dürfen, dass das eigentliche Stammlager der Diamanten gar nicht weit von ihrem Fundort wäre.

Das obenerwähnte, dem Vermiculit ähnliche Mineral wird als neue Species beschrieben und ihm der Name „Vaalit" gegeben, nach dem Vaal-Flusse. Es krystallisirt in hexagonalen Prismen, deren Winkel nahezu 60° und 120° sind. Kleine Stückchen von Krystallen auf Platinblech erhitzt, blähen sich zu etwa dem Sechsfachen des ursprünglichen Volumen auf; pocht man die Krystallstückchen zu Pulver, so tritt beim Erhitzen keine solche Aufblähung ein. Bei der Analyse ergaben sich die folgenden Zahlen:

Kieselsäure . . .	40.833
Thonerde	9.801
Eisenoxyd	6.844
Chromoxyd . . .	Spuren
Magnesia	31.338
Wasser	9.717
Kohlensäure . . .	Spuren
Natron	0.670
	99.203.

Es liesse sich daher den Verfassern zufolge die Formel:

$$R_2O_3 . SiO_2 + 2[3MgO . 2SiO_2 . 2H_2O]$$

für den Vaalit aufstellen.

---

294. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3052. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, Engl. „Darstellung von Glaubersalz."

Datirt 16. October 1872.

Die Specification enthält nichts chemisch Neues, sondern giebt bloss Details für die Construction der Oefen, in denen das Kochsalz der Schwefligsäure ausgesetzt wird.

3067. W. Morgan-Brown, London. (Für F. O. Möller, Paris.) „Schutzmittel für Holz, Metall, Stein u. s. w."

Datirt 17. October 1872.

Eine aus

Gastheer	55 pCt.
Thonmergel (geschlämmt)	35 -
Bleiacetat	5 -
Alaun	3 -
Ammonsulfat	2 -

Digitized by Google

bestehende Composition soll, auf Holz, Stein, Metall u. s. w. aufgetragen, einen wasserdichten Schutz für dieselben bilden.

3080. H. Bethell, London. „Mittel, das Sauerwerden von Bier zu verhüten.“

Datirt 18. October 1872.

Zusatz von Potasche und Ammoncarbonat — 1 Unze Potasche und einige Grains Ammonsalz auf 9 Gallonen Bier.

3094. E. C. Nicholson, Herne Hill bei London. „Darstellung von Anilinfarben.“

Datirt 19. October 1872.

Das Wesentliche in der Darstellung ist die Substitution eines Gemisches von Salpeter- und Salzsäure für die Arsensäure. Auf 3 Gewichtstheile käuflichen Anilins werden 1 Gewichtstheil Salpetersäure von 0.142 spec. Gew. und 1 Gewichtstheil Salzsäure von 0.116 spec. Gew. genommen, und das Ganze wird auf etwa 175° bis 205° erhitzt.

3095. A. P. Price, London. „Wiedergewinnung der Arsensäure aus Anilinarsenaten.“

Datirt 19. October 1872.

Zur Abscheidung der Arsensäure aus ihren Verbindungen mit Rosanilin und andern Anilinbasen wird gewöhnlich Kalk benutzt. Patentinhaber schlägt vor, statt dessen Ammoniakflüssigkeit zu gebrauchen, damit die Arsensäuren aus der entstandenen Ammonverbindung durch Abdestilliren des Ammoniaks wiedergewonnen werden mögen. Man führt die durch Verdampfen des Destillationsrückstandes gewonnene arsenige Säure in bekannter Weise in Arsensäure über.

3101. W. R. Lake, London. (Für J. W. und J. S. Hyatt, Albany, V. St.) „Darstellung von Schiessbaumwolle.“

Datirt 21. October 1872.

Die Eigenthümlichkeit des Verfahrens ist die Verarbeitung der in üblicher Weise durch Schwefel- und Salpetersäure in Pyroxylin übgeerführten vegetabilischen Faser in die für verschiedene Zwecke geeignete Form. Das wohl ausgewaschene und getrocknete Pyroxylin wird mit gepulvertem Kamphergummi zusammengerieben, und die hierdurch entstandene Lösung wird durch hydraulische Pressen in die gewünschten Formen gebracht.

3103. R. F. Fairlie, London. „Auslaugen von Rohsalpeter.“

Datirt 21. October 1872.

Modification im Mechanismus des üblichen Auslaugeverfahrens, welches den Zweck hat, die Menge des zum Auslaugen dienenden Wassers zu vermindern.

3154. R. Knott, Bolton, Engl. „Wasserdichter Schutz für Mauerwerk.“

Datirt 24. October 1872. P. P.

Leim	2 Pfund
Kalibichromat . .	¼ -
Wasser	1 Gallone

3194. T. Cobley, Dunstable, Engl. und J. E. Poynter, Glasgow. „Gewinnung von Aetzbaryt.“

Datirt 28. October 1872. P. P.

Schwefelbarium, erhalten durch Reduction von schwefelsaurem Baryt, wird mit

Digitized by Google

ungefähr einem Viertel seines Gewichtes „Kreosotöl“ (schwererer Theil von Theerdestillat) vermengt und das Gemenge bei ziemlich hoher Temperatur erhitzt. Die entweichenden brennbaren Gase werden zur Feuerung der Retorten bei dieser Operation und der Pfannen, in welchen die Aetzbarytlösung eingedampft wird, benützt. Als Rückstand in der Retorte bleiben Kohle und Aetzbaryt; die erstere dient zur Reduction des schwefelsauren Baryts.

3198. J. Foley, Montreal, Canada. „Papierbrei.“

Datirt 28. October 1872.

Das Patent handelt erstens von der Verwerthung eines neuen Rohmaterials für Zwecke der Papierfabrication und zweitens von der Zubereitung desselben vor der Aetzkalibehandlung. Der zu benutzende Rohstoff ist *Zizania aquatica*, eine in Canada und den Vereinigten Staaten in grosser Menge vorkommende und daselbst „wilder Reis“ genannte Pflanze. Es wird vorgeschlagen, die kurz geschnittenen und zerquetschten Fasern in hermetisch verschliessbare Cylinder zu bringen, und diese luftleer zu pumpen und nachher mit Aetzkalilösung zu füllen. Das mehrstündige Kochen mit der Lauge mag unter vermehrtem Drucke stattfinden.

Die weitere Bearbeitung weicht von den üblichen Methoden nicht ab.

3261. J. A. Wanklyn, London. „Darstellung von Sauerstoffgas.“

Datirt 2. November 1872.

Patentinhaber hat beobachtet, dass Kupferoxyd seinen Sauerstoff leicht an Aetzbaryt — der hierdurch in Bariumperoxyd übergeht — abgiebt. Es wird nun in gegenwärtiger Specification vorgeschlagen, diese Eigenthümlichkeit, in Gemeinschaft mit der Eigenschaft metallischen Kupfers, bei höherer Temperatur Sauerstoff zu binden, zur Abscheidung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft zu benutzen. Aetzbaryt wird mit wenigstens seinem halben Gewichte Kupferoxyd gemengt in einer eisernen Retorte auf Rothgluth erhitzt, und nachher Dampf über die rothglühende Masse geführt, wodurch das gebildete Peroxyd seinen Sauerstoff abgiebt.

Wenn aller entbindbare Sauerstoff so fortgenommen worden ist, wird die Dampfzufuhr abgesperrt und etwas atmosphärische Luft durch die Retorte passirt, worauf dann wieder die Behandlung mit Dampf folgt u. s. w.

Statt des Aetzbaryts mag Aetzkalk oder Manganoxyd, oder eine Mischung des letztern mit Aetzbaryt oder Aetzkalk in Verwendung kommen.

3270. C. Rave, Curaghem, lez. Bruxelles, Belgien. „Gewinnung von Farbstoff aus Farbhölzern.“

Datirt 4. November 1872.

Die Hölzer werden zu Pulver reducirt und dann geröstet, bevor man sie mit Wasser oder Weingeist extrahirt.

3272. J. R. Williams, Manchester, „Cement.“

Datirt 4. November 1872. P. P.

Der in Rede stehende Cement dient zur Befestigung von Eisen in Stein, Mauerwerk u. dergl. und besteht aus einem Gemenge von Gyps oder Portlandcement mit etwas Zinkstaub.

3286. T. R. Horton, Glasgow. „Eisen- und Stahlfabrikation“.

Datirt 6. November 1872.

Beschreibt einige (nicht wesentliche) Verbesserungen im mechanischen Theil des Bessemerprocesses.

3306. H. Page, London. „Papierbrei.“

Datirt 7. November 1872.

Ausgenützter Hopfen wird, wie irgend eine andere vegetabilische Faser, mit Aetzlauge behandelt und in üblicher Weise weiter verarbeitet.

Digitized by Google

3309. H. Deacon, Widnes Engl. „Bleichflüssigkeit.“

Datirt 7. November 1872.

Anstatt Aetzkalk und Wasser zur Absorption des Chlores zu benützen, wird kohlensaurer Kalk und Wasser für diesen Zweck vorgeschlagen, und zwar wird entweder fein vertheiltes Carbonat, wie solches in der Causticirung von Soda und Potasche erhalten wird, genommen, oder es werden Klumpen von Kalkstein in Thürmen aufgeschichtet, fortwährend mit Wasser benetzt und so einem Chlorstrome ausgesetzt.

3322. W. Marriott, Huddersfield, Engl. „Bleiweissfabrication.“

Datirt 8. November 1872.

Zu feinem Pulver reducirtes Blei wird in Kammern auf bekannte Weise mit Kohlensäure und Essigsäuredämpfen behandelt. Die Specialität ist die Reduction des Metalles zu Pulver, und dies wird durch Einströmen hocherhitzten Wasserdampfes in das geschmolzene Metall bewerkstelligt — das Blei wird zu einem feinen Mehle zerstäubt.

3323. A. M. Clark, London. (Für E. Deïss, Marseilles.) „Reindarstellung von Stearin.“

Datirt 8. November 1872.

Um die Kuchen von Rohstearin von der Oelsäure zu befreien, behandelt man selbe, anstatt, wie üblich, sie heiss zu pressen, mit Schwefelkohlenstoff.

3435. C. de Sainte-Marie, Port St. Marie, Frankr. „Behandlung von Häuten“

Datirt 9. November 1872.

Man badet die Häute, nachdem sie mittelst Aetzalkalien von Fleisch und Haar befreit worden sind, in einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, oder von schwefelsaurem Ammoniak und Glaubersalz. Im ersteren Falle werden 6 bis 11 Pfund Ammonsulfat auf 800 bis 1000 Quart Wasser genommen; im letzteren Falle 11 Pfund Ammonsalz mit 22 Pfund Glaubersalz auf 800 bis 1000 Quart Wasser. Es soll diese vorläufige Behandlung die zum Gerben erforderliche Zeit bedeutend abkürzen und sodann, im ersteren Falle, ein weiches dehnbares Material liefern, im letzteren die Häute für die Annahme von Farbstoffen besser geeignet machen.

3350. H. H. Murdoch, London. (Für B. Picard, Paris.) „Gerben von Häuten.“

Datirt 11. November 1872. P. P.

Anstatt die natürlichen Gerbstoffe direct anzuwenden, extrahirt Patentbesitzer dieselben mit kochendem Wasser, concentrirt den Auszug und bringt diesen mit den zu gerbenden Häuten in Berührung.

3417. Professor F. Hahn, Berlin. „Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl.“

Datirt 16. November 1872.

Es handelt sich in diesem Verfahren um die directe Ueberführung des aus den Erzen freiwerdenden Roheisens in Stahl und Schmiedeeisen. Das im Fluss befindliche Rohmaterial strömt aus dem Hohofen in eine Kammer, in welche mittelst Gebläse atmosphärische Luft eingeführt wird, und die mit einer Anzahl Querstangen aus feuerfestem Thone versehen ist, um das geschmolzene Metall schauerförmig zu zertheilen, wodurch es mit dem Sauerstoff der eingeblasenen Luft in innige Berührung gebracht und so von seiner überschüssigen Kohle und zum Theil auch einigen seiner Verunreinigungen befreit wird.

Digitized by Google

3421. T. Bayley, Birmingham. „Firniss für Eisen und andere Metalle.“

Datirt 16. November 1872.

Damarharz	. . . . .	40—60 Pfund
Copal	. . . . .	10 -
Kowrie	. . . . .	8 -
Fichten	(rohes) . .	84 -
- -	(gereinigtes) .	20 -
Kochsalz	. . . . .	16 -
Terpentinöl	. . . . .	51 -
Harzöl	. . . . .	51 -
Benzolin	. . . . .	570 -

Die Harze werden geschmolzen, wenn im Flusse, mit dem Kochsalz verrührt, die Masse wird auf etwa 20° abkühlen gelassen, und derselben dann die Oele und das Benzolin zugesetzt.

Der Firniss trocknet und erhärtet mit grosser Schnelligkeit und ist auch als Ueberzug auf Holz empfehlbar.

3437. H. E. Wagner, Copitz bei Dresden. „Tracirpapier.“

Datirt 18. November 1872.

Das Papier wird durch Eintauchen in Benzin transparent gemacht und sodann, bevor das Benzin sich verflüchtigt, in eine Siccativlösung getaucht. Ein vom Patentinhaber für diesen Zweck besonders gut befundenes Siccativ wird folgendermassen bereitet: 1 Pfund Bleispäne und 5 Pfund Zinkoxyd werden zusammen mit $\frac{1}{2}$ Pfund erhärtetem Venetianischem Terpentin in 20 Pfund ganz gereinigtem Leinfirniss etwa 8 Stunden gekocht und nachher zum Abkühlen und Absetzen für einige Tage bei Seite gestellt. Die angesammelte klare Schicht wird abgegossen und derselben 5 Pfund reiner weisser Westindischer Copallack und $\frac{1}{2}$ bis 1 Pfund in Weingeist oder Aether gelöstes Sandarach-Harz zugesetzt.

3460. A. Morgan, London. „Reinigung von Gummiarten.“

Datirt 20. November 1872.

Das Material wird, um Farbstoffe wegzuschaffen, mit warmer, dünner alkalischer Lauge gewaschen, zunächst in Wasser, um von anhaftender Lauge zu befreien, sodann in eine Bleichkalklösung gebracht, hernach wieder mit reinem Wasser ausgewaschen und schliesslich in Säcken gepresst.

3464. E. Hills, Warsash, Engl., und B. Biggs, London. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 20. November 1872.

Die Cloakenflüssigkeit fliesst in eine luftdicht verschliessbare Kufe, in welche von einer Seite Aetzkalk eingeführt, von einer zweiten ein Luftstrom durch das Schlammgemenge getrieben wird. Das durch den Kalk frei gesetzte Ammoniak wird, gleichzeitig mit Schwefelwasserstoffgas, durch eine zweite mit der ersten in Verbindung stehende Kufe geführt, welche mit wässeriger Lösung von Schwefligsäure oder mit dünner Salzsäure gefüllt ist; in beiden Fällen wird das Ammoniak fixirt und Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff abgeschieden.

3477. P. Jensen, London. (Für T. Brooks, Minerva, Ohio, V. St.) „Stahlfabrikation.“

Datirt 21. November 1872.

Ein vorzüglicher Werkzeugstahl soll sich durch das Zusammenschmelzen der folgenden Bestandtheile ergeben:

Stangeneisen	. . . . .	74 Pfund
Wolfram	. . . . .	14 Unzen
Holzkohle	. . . . .	8 -
Mangan	. . . . .	8 -
Flussspath	. . . . .	8 -

Digitized by Google

Wird eine besonders feine Stahlsorte gewünscht, so nimmt man statt metallischen Wolframs das Kalksalz desselben und zwar in bedeutend geringerer Menge, — bloss 2½ Unzen wolframsauren Kalkes.

Einer zweiten Mischungsvorschrift nach wird die Menge des Mangans auf ½ Unze vermindert und ferner 1 Unze Wismuth hinzugefügt.

Der Gebrauch von schwedischem Stabeisen, Marke K. B., soll für die Reinheit der Produkte unerlässlich sein.

3497. T. H. Cotton, Huddersfield, Engl. „Feuermaterial."

Datirt 22. November 1872. P. P.

Es wird vorgeschlagen, ein in Strahlen in den Feuerraum eingeführtes Gemisch von irgend einem Theeroel und Wasserdampf — letzterer von wenigstens 10 Pfund auf den Quadratzoll — als Heizmaterial zu gebrauchen.

3501. J. H. Player, Birmingham. „Phosphor."

Datirt 22. November 1872. P. P.

Die bei der üblichen Darstellung von Phosphor entstehenden gasförmigen Phosphorverbindungen (Phosphorwasserstoff u. a.) werden in Kupfervitriollösung geleitet, das jene Verbindungen zerlegt und den Phosphor in Gestalt von Kupferphosphid abscheidet.

[Es ist wohl die in den letzten Jahren aufgetauchte Phosphorbronze, die die Darstellung von Phosphorkupfer nutzbringend machen dürfte.]

3503. W. Birch, London. „Künstliches Fischbein."

Datirt 22. November 1872 [1]).

Ein ganz gutes Substitut für Fischbein soll aus Huf und Horn der Wiederkäuer, durch starkes Erweichen und folgendes Zusammenrollen derselben zu Platten erhalten werden. Das zu bearbeitende Material wird seinen Fasern nach gespalten und dann in einer Salbeiabkochung bei Siedehitze digerirt. Für die genannte Abkochung nimmt man 8 Pfund Salbei (Blätter und Stengel) auf 20 Gallonen Wasser, in welch' letzterem 6 Unzen Potasche gelöst werden. Das nahezu breiförmig gewordene Material wird in hydraulischen Pressen zu Platten gepresst, diese durch Walzen zu irgend beliebiger Dünne reducirt und dann in lange Stäbe gespalten.

Aus entsprechend dünnen Platten mögen dünne Fasern geschnitten werden, die an der Stelle von Borsten verwandt werden können.

3505. R. F. L. Jenner, Kidwelly, Süd-Wales. „Feuerfeste Ziegel."

Datirt 23. November 1872.

In der üblichen Darstellungsweise der sogenannten Dinasziegel wird dem Thone eine kleine Menge Kalk zugesetzt, um die Thonerdetheilchen besser mit einander zu verbinden und um gleichzeitig, das Backen zu begünstigen. Der Zusatz von Kalk vermindert aber die Widerstandsfähigkeit der Ziegel gegen ganz hohe Hitzegrade, und Patentinhaber begiebt sich jenes Zusatzes und unterwirft den geschlämmten Thon in der Ziegelbildung einem sehr mächtigem Drucke, wodurch eine solche Adhäsion zwischen den Thonpartikeln erzeugt wird, dass die Ziegel direkt in die Oefen gebracht und gebrannt werden können.

3529. D. Curror und J. Dewar, Edinburg. „Reinigung von Cloakenwässern."

Datirt 25. November 1872. P. P.

Man filtrirt die Wässer durch Torf (roh oder verkohlt, für sich allein, oder vermengt mit Sand, Kalk, Thon u. dergl.) und verwendet nachher das Filtrirmaterial zu Dungzwecken.

---

[1]) Ist nahezu gleichlautend mit Pat. Spec. 1879/1872. D. B. VI, 1553.

Digitized by Google

3576. C. D. Abel, London. (Für L. Gailbordt, St. Petersburg.) „Künstliches Feuermaterial.“
Datirt 28. November 1872. P. P.

Es wird behauptet, dass Kalkwasser ein vorzügliches Bindemittel für Kohlenstaub sei, und dass letzterer leicht zu Ziegeln, Blöcken u. s. w. geformt werden kann. Man wendet die Flüssigkeit kochend an.

3585. F. M. Lyte, Asnières bei Paris. (Für Storck u. Co., ebendaselbst.) „Verbesserungen in der Darstellung von Phosphorsäure.“
Datirt 28. November 1872.

Siehe Französ. Pat. 95990. Datirt 15. Juli 1872. Diese Berichte VI, 1564.

3609. T. Richardson, J. W. Richardson und A. Spencer, West-Hartlepool, Engl. „Eisen- und Stahlfabrikation.“
Datirt 30. November 1872.

Der zum Verbrennen der Kohle aus dem Roheisen erforderliche Sauerstoff wird in Gestalt von Hämatit, Buntkupfererz, oder sonst einer sauerstoffhaltigen Metallverbindung zugeführt. Man lässt das im Fluss befindliche Rohmaterial auf die gepulverten Oxyde rinnen.

3616. J. C. Ramsdon, Halifax und J. M. Tankard, Bradford, Engl. „Färben von Woll- und Baumwollgespinnsten.“
Datirt 30. November 1872.

Man setzt die zu behandelnden Stoffe der Einwirkung von gasförmigen Kohlendestillationsprodukten in geschlossenen Kammern aus.

[Es ist sehr schwer, aus der Patentbeschreibung klar zu ersehen, um was es sich eigentlich handelt.]

3620. J. C. Ramsdon, Halifax und J. M. Tankard, Bradford, Engl. „Färben von Woll- und Baumwollgespinnsten.“
Datirt 2. December 1872.

Die mit Bleiacetat gebeizten Stoffe werden mit Schwefelkohlenstoff behandelt Legt man zwischen letztere und das Gewebe Dessein-Patronen, so können beliebige Zeichnungen hervorgerufen werden.

3628. C. von Hennings, Hamburg. „Decoct von Eberesche.“
Datirt 2. December 1872.

Die eingedickte wässerige Abkochung der Eberesche soll ein gutes Mittel gegen Heiserkeit, Schnupfen u. s. w. sein.

3642. C. W. Siemens, London. „Eisen- und Stahlfabrikation.“
Datirt 3. December 1872.

Das hier beschriebene Verfahren bewerkstelligt die direkte Ueberführung der Erze in Schmiedeeisen und Stahl, und werden alle Operationen, Erhitzen, Reduciren, Ausschmelzen und Raffiniren in einem Ofen zu Wege gebracht. Der Ofen ist ein revolvirender und steht mit einem Gasregenerator in Verbindung. Das Erz wird in erbsengrosse Stückchen gebrochen und mit Kalk oder sonst einem Flussmittel gemengt in den cylindrischen Ofen gebracht. Die Menge des Flussmittels wird so regulirt, dass es in Gemeinschaft mit dem Gangstein nur mit sehr wenig Eisenoxydul sich zu einer basischen und flüssigen Schlacke verbinde. Die so zubereitete Charge wird in den erhitzten, langsam sich drehenden Ofen geladen und hier auf Hellrothgluth gebracht, was gewöhnlich in etwa 40 Minuten zu Stande kommt. Es wird nun irgend eine reine Kohle, Holzkohle, Anthracit, schwefelfreie

Digitized by Google

Coaks, in den Ofen eingeführt und gleichzeitig die Zufuhr von Gas abgesperrt; die rasch eintretende Reduction liefert so viel Kohlenoxyd, dass es beinahe hinreicht, die im Innern des Ofens erforderliche hohe Hitze zu unterhalten; immerhin muss aber heisse Luft aus den Regeneratoren zugeführt werden. Der Ausschluss des von gewöhnlichen, schwefelhaltigen Kohlen stammenden Heizgases während des kritischen Momentes, wo das Erz durch Reduction schwammig wird (in welchem Zustande es experimentellen Wahrnehmungen zufolge schwefelhaltige Gase in gieriger Weise absorbirt), sichert dem freiwerdenden Metalle eine verhältnissmässig bedeutende Reinheit.

In ungefähr einer Stunde ist die ganze Masse in vollem Flusse; man zapft die Schlacke ab, lässt wieder Heizgas in den Ofen treten und vermehrt die Umdrehungsgeschwindigkeit bedeutend; die Eisenmasse wird hierdurch zu einem (oder mehreren) Klumpen geformt, der herausgenommen und in üblicher Weise durch Hämmern, Walzen u. s. w. verarbeitet wird. Soll Gussstahl dargestellt werden, so vermehrt man die Menge der behufs Reduction zugesetzten Kohle und trägt, nach dem Abzapfen der Schlacke, 10—18 Procent Spiegeleisen in den Rotator ein.

Der Zusatz von Kohle variirt von 40—50 Theile auf 100 Eisen oder Stahl. Die ganze Operation vom Laden des Rotators bis zur Herausnahme des Metalles nimmt blos 2 Stunden in Anspruch.

Der Rotator ist ein an den Enden kegelförmig abgestutzter Cylinder; an einem Ende ist die Eintrittsöffnung für die Heizgase und die Austrittsöffnung für die Verbrennungsgase, am andern die zum Einladen erforderliche Thüre. Zwei oder auch mehr projectirende Reifen im Innern des Cylinders dienen zur Theilung der Metallgasse in zwei oder mehr Klumpen. Der aus Bauxit mit etwas Graphit bestehende feuerfeste Ueberzug des Innern wird auf folgende Weise hergestellt: Der Bauxit wird mit etwa 10 Procent Graphit innig vermengt zu Ziegeln geformt und diese in Oefen gebrannt. Es findet hier Reduction des im Bauxite enthaltenen Eisenoxydes zu Eisen statt, und es entsteht ein äusserst flusswiderstehendes Material. Die Ziegel werden in lockerer Weise in den Cylinder eingelegt, und, nachdem man den letzteren auf hohe Weissgluth gebracht hat, trägt man Eisenhammerschlag oder sonst ein reines Eisenoxyd ein; das geschmolzene Oxyd zieht sich in die Ritzen und Spalten des Ziegelüberzuges und cementirt diesen fest zusammen.

3668. E. W. Newton, London. (Für B. Glöckner, Tschirndorf Preussisch Schlesien.) „Darstellung von Gussstahl und Raffination von Roheisen."

Datirt 4. December 1872.

Schmiedeisen- und Stahlabfälle (Dreh- und Feilspäne) werden auf Rothgluth erhitzt, mit ½ bis 2 pro Cent Soda und ½ bis 2 pro Cent Harz bestreut und auf selbe dann im Fluss befindliches Roheisen strömen gelassen.

Zusatz von Soda und Harz allein genügt zur Raffinirung von Roheisen.

3680. T. Petitjean, London. „Galvanisches Vergolden und Versilbern."

Datirt 5. December 1872.

Der zu fertigende Artikel wird in Glas modellirt; auf dieses Modell schlägt man in üblicher Weise eine dünne Schicht von Gold oder Silber nieder, und auf diese Schicht lagert man dann — gleichfalls auf galvanischem Wege — ein billigeres Metall, etwa Kupfer, in irgend beliebiger Dicke ab.

Die Gold- oder Silberoberfläche soll sich durch besonders feine Glätte und hohe Politur auszeichnen.

Mattirt man das Glas (mittelst Schmirgelpulver u. s. w.), so erhält man einen entsprechend matten Goldüberzug, und radirt man Ornamente oder sonst eine Zeichnung auf das Modell, so erscheinen dieselben im Goldüberzuge in matten Linien auf glänzendem Grunde.

Digitized by Google

3700. A. G. Brookes, London. (Für G. Hoevelmann, Barmen, Preussen.) „Maschinen-Motivkraft.“

Datirt 6. December 1872.

Ein Gemenge von Wasserdampf und den gasförmigen Verbrennungsprodukten des Heizmaterials. Dies letztere wird in einer im Innern des Dampfkessels placirten Kammer verbrannt, in welche man die erforderliche Luft comprimirt einführt.

3736. W. R. Lake, London. (Für Z. G. Simmons, Kenosha, Wiscon., V. St.) „Telegraphendraht-Isolator.“

Datirt 9. December 1872.

Ein Theil Kohlentheer mit zwei Theilen Holzkohle oder Sägespänen.

3737. W. R. Lake, London. (Für R. Kersting, Grand Rapids, Mich., V. St.) „Klären von Firniss.“

Datirt 9. December 1872.

Um das Klären von Firnissen, das gewöhnlich durch bei Seite Stehenlassen bewerkstelligt wird, zu beschleunigen, setzt man der Flüssigkeit ein aus gleichen Theilen bestehendes Gemenge von gepulvertem Marmor und gleichfalls pulverisirten gebrannten Austernschalen zu. Auf 10 Gallonen Firniss nehme man $\frac{1}{2}$ Pfund von jedem der genannten Materialien. Innerhalb 48—54 Stunden sind alle Unreinigkeiten zu Boden gegangen.

Das Verfahren soll sich ebenso gut für Terpentinöl, Melasse, Syrupe u. dergl. eignen.

3755. General Scott, Ealing bei London. „Verwerthung der Cloakenwässer.“

Datirt 11. December 1872.

Das Neue des hier patentirten Verfahrens ist, dass die Wasserclosette nicht mit reinem Wasser, sondern mit durch Zusatz von Kalk und folgendes Absetzen gereinigter Cloakenflüssigkeit versehen werden.

---

296. A. Henninger, aus Paris, 15. Juli 1874.

Academie, Sitzung vom 22. Juni.

Hr. Berthelot zieht aus interessanten theoretischen Betrachtungen den Schluss, dass der bei der Auflösung eines wasserfreien Salzes in Wasser stattfindende Wärmeeffect bei einer bestimmten Temperatur gleich Null werden und darüber das Zeichen wechseln muss. Diese theoretische Schlussfolgerung bestätigt nun Hr. Berthelot durch eine Reihe Beispiele. So zeigt er, dass wasserfreies Natriumsulfat bei seiner Auflösung in Wasser von $+21^0.5$ Wärme entwickelt, während bei $+3^0$ eine Wärmeabsorption stattfindet; der Nullpunkt, bei dem weder Wärmeabsorption, noch Wärmeentwicklung die Auflösung des Salzes begleitet, liegt bei $+7^0$. Krystallisirtes kohlensaures Kalium $CO^3K^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$ löst sich bei $+17^0.6$ mit Temperaturerniedrigung, während bei 32^0 Wärme frei wird; der Nullpunkt liegt bei 25^0. Bei Chlornatrium nimmt die Wärmetönung mit der Temperatur sehr ab; NaCl in $15H^2O$ gelöst, absorbirt -0.8 Cal. bei 15^0, während

Digitized by Google

bei 86° — 0.09 Cal. absorbirt werden; es würde kaum möglich sein, den Nullpunkt oder gar den Zeichenwechsel in diesem Falle durch den Versuch direct darzuthun, denn die thermischen Versuche bei höherer Temperatur sind mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden; doch berechnet sich der Nullpunkt zu ungefähr 100°.

Hr. Berthelot berechnet ferner, dass für die 3 folgenden Salze, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeabsorption in Wasser lösen, der Zeichenwechsel bei noch höherer Temperatur stattfinden werde. Er findet für Chlorkalium 130°, für Natriumnitrat 160° und für Kaliumnitrat 200°.

Hr. Durand-Claye legt der Academie die Analyse von 21 verschiedenen Wasserproben des Canals von Suez vor; das Wasser unterscheidet sich von dem des Mittelländischen Meeres durch einen viel grösseren Gehalt an Salzen, deren Proportion sich an einzelnen Stellen auf 75 Kilogr. per Cubikmeter Wasser erhebt, während das Mittelländische Meer gewöhnlich nur 40 Kilogr. enthält. Es erklärt sich dieser bedeutende Ueberschuss durch die allmähliche Auflösung der Salzmassen der bitteren Seen, welche jetzt durch den Canal mit dem Meere in Verbindung stehen. Diese Seen erhielten dagegen früher nur von Zeit zu Zeit, bei aussergewöhnlich hoher Fluth, Meerwasser, welches beim Verdampfen das Salz hinterliess und so im Laufe einiger tausend Jahre die enormen Salzbänke bildete, welche man in den bitteren Seen fand, und die heute selbst noch lange nicht verschwunden sind.

Hr. P. Barbier hat den Einfluss der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe studirt, und um dabei unter möglichst bestimmten Bedingungen zu arbeiten, schloss er den Kohlenwasserstoff in eine an einem Ende zugeschmolzene Röhre aus böhmischem Glase, machte die Röhre luftleer und schmolz alsdann auch das andere Ende zu. Die so vorbereitete und mit dünnem Messingblech umwickelte Röhre wurde nun auf einem passenden Verbrennungsofen zur Dunkelrothgluth erhitzt.

Dibenzyl liefert unter diesen Bedingungen, wie schon bekannt, Toluol und Stilben; Stilben giebt, wie Gräbe dargethan, Phenanthren.

Bei dem Tolan $C^6H^5 - C \equiv C - C^6H^5$ sind die Resultate weniger glatt; es bildet sich viel Kohle, ein unter 100° schmelzender Kohlenwasserstoff, der stark nach Diphenyl riecht, und Benzol; Phenanthren konnte nicht aufgefunden werden.

Mit Jodwasserstoff und etwas Phosphor auf 170—180° erhitzt, regenerirt das Tolan Stilben und Dibenzyl.

Hr. Barbier beschreibt ferner einen schwefelhaltigen Körper $C_{14}H_{12}S$, der als Nebenprodukt bei der Destillation des Schwefelbenzyls entsteht. Derselbe stellt leichte, weisse Blättchen dar, welche bei 168—169° schmelzen und sich mit Pikrinsäure und Dinitroan-

Digitized by Google

thrachinon direct vereinigen. Chromsäure verwandelt ihn in Benzaldehyd.

Hr. Reboul beschreibt 4 neue Chlorbrompropylene, sodass man etzt die 5 theoretisch möglichen Körper $C^3 H^6 Cl Br$ kennt.

I. Chlorobromid des normalen Propylens

$$CH^2 Br - CH^2 - CH^2 Cl.$$

Wird durch Erhitzen von Chlorallyl mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhalten; es siedet bei 140—141° und besitzt die Dichte 1.63 bei 8°.

II. Chlorobromid $CH^3 - CHBr - CH^2 Cl$. Es entsteht neben dem vorhergehenden, obgleich in viel geringerer Menge; scheint gegen 120° zu destilliren.

III. Chlorobromid $CH^3 - CClBr - CH^3$. Man bereitet Chlorpropylen aus Methylchloracetol und behandelt es in der Kälte mit Bromwasserstoff (sehr concentrirt); siedet bei 93—95° und besitzt bei 21° die Dichte 1.474.

IV. Chlorobromid $CH^3 - CH^2 - CHClBr$. Entsteht neben dem vorhergehenden, wenn man Bromwasserstoff auf gewöhnliches Chlorpropylen einwirken lässt; in der Kälte erhält man hauptsächlich das Chlorobromid $CH^3 - CClBr - CH^3$; destillirt man jedoch das nicht in Reaction getretene Chlorpropylen ab und erhitzt es mit Bromwasserstoff auf 100°, so entsteht das 4te Chlorobromid. Dasselbe siedet gegen 110° und besitzt bei 20° die Dichte 1.60.

Das gewöhnliche Chlorpropylen ist folglich ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen:

$$CH^3 - CCl = CH^2 \text{ und } CH^3 - CH = CHCl.$$

Dasselbe ist sehr wahrscheinlich auch für das Brompropylen der Fall, und eine Annahme, welche Ihr Correspondent bei Gelegenheit einer früheren Arbeit des Hrn. Reboul (diese Berichte V, S. 220) über die Natur des Brompropylens gemacht hatte, findet sich so bestätigt. Damit verschwindet natürlich auch der dort berührte Widerspruch in den Resultaten des Hrn. Reboul.

Hr. Reboul hat ferner die Einwirkung von Natrium auf die verschiedenen Bromide $C^3 H^6 Br^2$ studirt und dabei in allen Fällen gewöhnliches Propylen erhalten. $CH^3 - CBr^2 - CH^3$ verliert beim Erhitzen mit Natrium auf 160° leicht sein Brom und erzeugt gewöhnliches Propylen. $CH^2 Br - CH^2 - CH^2 Br$ ergiebt dasselbe Resultat, nur ist eine höhere und länger anhaltende Temperatur erforderlich; endlich $CH^3 - CHBr - CH^2 Br$ liefert, wie bekannt, leicht gewöhnliches Propylen.

Hr. Reboul fügt hinzu, dass er grössere Mengen des normalen Propylenglycols bereitet und dessen Studium begonnen habe; dasselbe siedet bei 216—217° (corrig.) und sein Diacetat bei 210° (corrig.).

Digitized by Google

Academie, Sitzung vom 29. Juni.

Die HH. St. Claire Deville und Debray berichten über einige sehr merkwürdige Eigenschaften des aus einer Rhodiumlösung durch Ameisensäure oder Alkohol ausgefällten metallischen Rhodiums. Dieses pulverförmige Metall zerlegt Ameisensäure bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wärmeentwicklung in Kohlensäure und Wasserstoff (gleiche Volumina):

$$CH^2O^2 = CO^2 + H^2.$$

Das Phänomen ist fast continuirlich, und wenn es abnimmt, hat man nur das Rhodiumpulver zu waschen und an der Luft zu trocknen, um ihm seine frühere Wirksamkeit wieder zu ertheilen.

Dasselbe Metall wirkt bei gelinder Wärme und gleichzeitiger Gegenwart von Alkalien auf Alkohol ein; selbst in verdünnter Lösung wird Wasserstoff frei und Essigsäure gebildet:

$$C^2H^6O + KHO = 2H^2 + C^2H^3KO^2.$$

Platin und Palladium haben keine Wirkung auf Ameisensäure; Iridium und Ruthenium wirken in ähnlicher Weise, wie Rhodium.

Hr. Joubert hat eine Reihe Versuche über die Phosphorescenz des Phosphors, des Schwefels und des Arseniks angestellt. Er bestätigt zuerst die früheren Resultate von Schrötter und fügt hinzu, dass die Phosphorescenz nicht nur aufhört, wenn der Druck des Sauerstoffs zunimmt, sondern dass sie auch verschwindet, wenn der Druck des Gases unter eine gewisse, jedoch sehr niedrige Grenze sinkt. Die Phosphorescenz nimmt mit der Temperatur zu; die gleichzeitige Gegenwart fremder Gase thut dem Phänomen Eintrag.

Der Schwefeldampf fängt gegen 200° an zu phosphoresciren, Arsenikdampf bei etwas höherer Temperatur.

Hr. Joubert hat ferner die Dampfspannungen des Phosphors zwischen 5 und 100° bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

5°	0.03 Millimeter.
10°	0.05 -
20°	0.11 -
30°	0.25 -
40°	0.48 -
100°	3.44 -

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. Juli.

Hr. Lorin hat durch Behandeln von Aethylenglycol mit Oxalsäure oder von Bromäthylen mit Kaliumformiat das Diformin des Glycols dargestellt, welches schon vor einiger Zeit von Ihrem Correspondenten bereitet und studirt worden (diese Ber. VII, S. 263).

Hr. Guignet hat eine Untersuchung der Oxydationsprodukte des Terpentinöls mit Salpetersäure begonnen und macht hierüber heute hier folgende Angaben. Er bringt das Oel in eine poröse Thon-

Digitized by Google

zelle, stellt dieselbe in ein grösseres mit Salpetersäure gefülltes Gefäss und überlässt das Ganze während einiger Tage sich selbst; oder er befeuchtet kleine Bimssteinstücke mit Terpentinöl und wirft dieselben nach und nach in Salpetersäure. Auf diese Weise wird die, wie bekannt, sehr heftige Oxydation des Terpentinöls sehr gemässigt. Als Produkte hat Hr. Guignet bis jetzt erhalten: Oxalsäure, Terebinsäure und einen gelben, harzartigen Nitrokörper, der in Ammoniak löslich ist und beim Abdampfen der Lösung in krystallinischen Krusten hinterbleibt.

Hr. Le Bel beschreibt in seinem und Ihres Correspondenten Namen einen Apparat zur Beschleunigung der fractionirten Destillation. Die Verfasser werden hierüber direct eine Notiz an die Berichte einsenden.

Die HH. Mermet und Delachanal haben einen Darmstein des Störs analysirt. Derselbe wog 150 Grm. und bestand aus 84 pCt. Bicalciumphosphat und 15 pCt. organischen Stoffen; er enthielt eine verhältnissmässig grosse Lithiummenge (0.08 pCt. $Li^2 O$).

Hr. Bourgoin macht weitere Mittheilungen über die Bibrommaleïnsäure $C^4 H^2 Br^2 O^4$. Trotzdem dieser Körper nicht gesättigt ist, fixirt er dennoch kein Brom; je nach den Bedingungen wirken die beiden Körper nicht auf einander ein, oder es findet tiefere Zersetzung und Bildung von CO^2 und vierfach Bromäthan $C^2 H^2 Br^4$ statt. Das Silbersalz der Bibrommaleïnsäure ist sehr beständig und wird bei Gegenwart von Wasser bei 100° nicht verändert; erhitzt man es aber in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°, so bildet sich Bromsilber und Dioxymaleïnsäure $C^4 H^2 (OH^2) O^4$. Unterwirft man Oxymaleïnsäure der Electrolyse, so entwickelt sich am negativen Pole kein Wasserstoff; derselbe verbindet sich mit der Oxymaleïnsäure unter Bildung von Aepfelsäure $C^4 H^6 O^5$.

Hr. Bourgoin giebt ferner ein Verfahren zur Reindarstellung des Cerebrins. Die nach der bekannten Methode bereitete Substanz enthält immer Phosphor, ein Anzeichen, dass sie mit einer gewissen Menge Lecithin gemengt ist; um nun beide Körper zu trennen, erhitzt Hr. Bourgoin die Substanz sehr langsam und allmälig mit 90grädigem Alkohol; das Cerebrin löst sich unter diesen Umständen unterhalb des Siedepunktes des Alkohols auf, während das Lecithin in der Form einer klebrigen Masse sich an die Wände der Kochflasche anlegt. Man giesst alsdann rasch ab und erhält beim Erkalten Cerebrin, welches man ein zweites Mal derselben Behandlung unterwirft. Es ist alsdann phosphorfrei und hat bei der Analyse folgende Zahlen ergeben:

$$C = 66.35; \quad H = 10.96; \quad N = 2.29.$$

Hr. Guyard (Hugo Tamm) macht einige mineralogische Mittheilungen. Die gelbe Färbung gewisser natürlicher Natriumnitrate

Digitized by Google

(Chilisalpeter) wird durch Kaliumchromat und die violette Färbung gewisser Stücke desselben Minerals durch salpetersaures Mangan verursacht. Die Gesteine, welche den Chilisalpeter begleiten, besitzen häufig gelbe Ueberzüge von Calcium- und Magnesiumchromat. Das Jod existirt in den gewöhnlichen Chilisalpetern in der Form von Kalium- und Natriumjodat; wenn aber die Salpeter vollständig kalifrei sind, so ist das Jod in der Form von überjodsaurem Natrium vorhanden.

Hr. de Clermont macht im Namen des Hrn. Ponomareff eine vorläufige Mittheilung über das Pseudoschwefelcyan; mit fünffach Chlorphosphor giebt dasselbe festes Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid und Phosphorchlorür.

Schmelzendes Kali giebt damit cyansaures Kali; Barythydrat eine besondere Säure. Hr. Ponomareff stellt für das Pseudoschwefelcyan die Formel

$$C^3 N^3 \left\{ \begin{array}{l} SH \\ S'' \\ S'' \end{array} \right.$$

auf.

Academie, Sitzung vom 6. Juli.

Hr. Berthelot bespricht die Wärmetönungen, welche die Krystallisation, die Fällung und die Verdünnung begleiten; er zeigt, dass, wie bei der Auflösung (siehe oben), die Wärmeeffecte bei zwei verschiedenen Temperaturen von entgegengesetzten Zeichen sein können, und dass folglich eine Temperatur existirt, bei der die Krystallisation, Fällung oder Verdünnung keine Wärmetönung erzeugt. Hr. Berthelot leitet diesen Satz durch sehr interessante theoretische Betrachtungen ab und stützt ihn auf beweisende Experimente, welche leider nicht kurz zusammengefasst werden können. Hr. Berthelot entwickelt ferner eine Methode, welche gestattet, die specifische Wärme einer verdünnten Salzlösung aus der einer concentrirteren Lösung mit grosser Genauigkeit abzuleiten.

---

297. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 172. Heft 3.)

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

86. Lorenz, F. Ueber das Metatoluidin. S. 177.
87. Derselbe. Notiz über die quantitative Bestimmung des Paratoluidins neben Orthotoluidin. S. 190.
88. Weckwarth, E. Ueber die Metabromorthosulfotoluolsäure. S. 191.
89. Hayduck, M. Ueber die Orthoamidoparasulfotoluolsäure. S. 204.
90. Cunerth, D. O. Ueber ein neues Nitrotoluidin. S. 221.

Digitized by Google

Jenssen, F. Ueber die Paramidoorthosulfotoluolsäure. S. 230.
Böttinger, C. Ueber einige Zersetzungen der Brenztraubensäure. S. 239.
Behr, Arno und van Dorp, W. A. Ueber Acenaphten und Naphtalsäure. S. 268.
Schröder, H. Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper. S. 278.
Helbing, K. Untersuchung eines Benzolvorlaufs. S. 281.
Derselbe. Untersuchung eines neuen Erdharzes. S. 297.
Fittica, F. Ueber Cymole. S. 303.
Ladenburg, A. Zur Constitution des Benzols. S. 331.
Schiff, Hugo. Ueber Derivate des Phlorethins. S. 356.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 212. Heft 6.)

Habermann. Verbessertes Luftbad zum Erhitzen zugeschmolzener Röhren. S. 487.
Bondonneau. Ueber das Dextrin. S. 489.
Kurtz. Ueber die Soffionen Toscanas. S. 493.
List. Das sogenannte Ammoniakverfahren der Sodafabrikation. S. 507.
Vohl. Ueber den Transport der concentrirten Schwefelsäure. S. 518.
Jol. Prüfung gefärbter Stoffe auf die Hauptfarben: blau, gelb, roth, grün und violet. S. 520.

III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 9. Heft 9 u. 10.)

Oudemans jun., A. C. Ueber die Podocarpsäure. S. 385.
Fresenius, R. Analyse des Deutsch Kreutzer Sauerbrunnens. S. 454.
Henry, L. Ueber Schwefelcyankohlensäure und ihre Derivate. S. 464.
Aeby, Carl. Ueber das basische Knochenphosphat. S. 469.
Henry, L. Untersuchung über Glycerinderivate. S. 476.

IV. Archiv der Pharmacie.

(Mai, Juni.)

Dragendorff. Ueber Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere (Schluss). S. 389.
Hoffmann, H. Neues über Fermentpilze. S. 414.
Reichardt, E. Vergiftungsfall mit kohlensaurem Baryt. S. 426.
Nietzki, R. Ueber das ätherische Oel der Wurzel von *Spiraea ulmaria*. S. 429.
Mehu, C. Ueber die weinsteinsauren und citronsauren Salze des Eisens und ihre Ammoniumdoppelsalze. S. 433.
Prillieux. Ueber die Färbung und das Grünwerden der *Neottia Nidus avis*. S. 437.
Attfield. Abwesenheit des Morphins in den Blumenblättern des *Papaver Rhocas*. S. 438.
Sarrazin. Ueber die Prüfung der Phosphorsäure mit Schwefelwasserstoff. S. 441.
Reichardt, E. Kleine Mittheilungen. S. 443.
Read, A. M. Die Carbolsäure und ihre Beziehungen zu Kreosot. S. 444.
Maisch, John M. Ueber Quecksilberäthylchlorür. S. 447.
Hilger, A. Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. S. 485.
Vigener, A. Untersuchung eines verfälschten Leinmehls. S. 495.
Schnauss, J. Ueber den Glimmer und seine Verwendung. S. 506.
Enders. Syrupus Amygdalarum siccatus. S. 511.
Derselbe. Zur Kritik der Pharmacopoea Germanica. S. 513.
Jassoy, L. W. Nachweis von Morphium neben Chinin. S. 517.
Schneider, C. Ueber Extractum Ligni Campechiani. S. 519.
Aé, A. Kleine Mittheilungen. S. 520.
Vulpius, G. Rasche Abdunstung ätherischer Auszüge. S. 522.

Digitized by Google

V. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 23. Heft 5.)

Mohr, Fr. Ueber die Ermittelung freier Mineralsäuren. S. 257.
Spirgatis, H. Ueber die Identität des aus der Wurzel von *Convolvolus Scammonia Linn.* dargestellten Scammonin mit dem aus Aleppischem Scammonium gewonnenen. S. 260.
Vogel, Aug. Mittheilungen aus dem Laboratorium. S. 263.
v. Schroff. Die Arzneiwaaren auf der Wiener Weltausstellung 1873. S. 268.
Hanbury, Daniel. Ueber Pareira Brava. S. 279.
Flückiger. Zur Prüfung des Pfefferminzöles. S. 291.
Hilger. Ueber abnorme Harnbestandtheile nach Genuss der Spargel-Sprösslinge. S. 295.
Derselbe. Ueber die quantitative Bestimmung von Jod im Harne. S. 298.

VI. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Jahrg. 1874. Jänner.)

Schneider. Chemische Analyse der enganäischen Thermen von St. Helena bei Battaglia. S. 55.
Derselbe. Untersuchung der Thermen von Trentschin-Teplitz und des Säuerlings von Kubra. S. 72.

VII. Comptes rendus.

(No. 25, 26.)

Berthelot. Recherches sur la dissolution. p. 1722.
Durand-Clay. Essai des vingt et un échantillons d'eau salée du canal maritime de Suez, remis par M Ferd. de Lesseps. S. 1754.
Boucherie. Sur l'emploi de l'acide phénique pour la préparation des bois. p. 1757.
Barbier, P. Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures. p. 1769.
Reboul, E. Chlorobromures de propylène. Propylglycol normal. p. 1773.
Sainte-Claire Deville, H., et Debray, H. Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. p. 1782.
Joubert. Sur la phosphorescence du phosphore, du soufre et de l'arsenic. p. 1853.
Daremberg. De la présence du plomb dans le cerveau. p. 1862.

VIII. Moniteur scientifique Quesneville.

(Juillet.)

Abel. Etudes sur les propriétés des corps explosibles. p. 595.
Association française pour l'avancement des sciences. — Analyse de ses travaux. — Nouveau fulminate à base de picrate de plomb; par M. Prat. p. 604.
Gilbert. Dosage de l'acide phosphorique dans le guano de Baker. p. 609.
Leçons sur la fabrication de la bière (suite). p. 618.
Schultz. De la fixation des mordants de fer et d'alumine sur les tissus de coton. p. 647.
Derselbe. De la teinture des mordants de fer et d'alumine en alizarine artificielle. p. 652.

IX. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome XXII. No. 1.)

Tommasi, D. Action de l'ammoniaque sur la phényle- et la crésyle-chloracétamide. p. 2.
Basarow. Sur l'acide fluoxyborique. p. 8.
Guichard. Action du sulfure de carbone sur le benjoin, les baumes, les résines. p. 11.

Digitized by Google

Gustavson. Sur l'iodure d'éthylidène. p. 13.
Schlagdenhauffen. Dosage d'un mélange de sulfures, d'hydrogène sulfuré et d'hyposulfites. p. 16.
Grimaux. Sur l'identité du bromoxaforme et de l'acétone pentabromée. p. 22.
Musculus. Sur l'amidon soluble. p. 26.
Dupré. Modification du chalumeau. p. 32.
Maumené. Faits observés dans l'étude du sucre. p. 33.
Derselbe. Sur un procédé pour déterminer le tannin dans les vins, et sur les stations expérimentales en Italie. p. 41.

X. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(No. 5.)

Henry. Sur le chloral et les éthers éthyliques chlorés en général, etc. p. 489, 512, 521.

XI. Maandblad voor Natuurwetenschappen.

(No. 6.)

Dibbits. Over ontleding van acetaten voor water bij de gewone temperatuur.
Mijers, Jacob. Zwavelmonoxyde, het verbindingsproduct van zwavel met zuurstof beneden de ontvlammings-temperatuur.

XII. Journal of the chemical society.

(June 1874.)

Hartley, Noel. On the cobalt bromides and iodides. p. 501.
Piesse. Note on the solubility of plumbic chloride in glycerin. p. 505.
Neisson. On the products of the decomposition of castor oil No. 2. The destillation of sodium ricinoleate. p. 507.
Procter. Note on a reaction of gallic acid. p. 509.
Kingzett. On ozone as a product of the oxidation of the essential oils. p. 511.

XIII. Annales de Chimie et de Physique.

(V. sér. Avril 1874. T. I.)

Favre, P. A. et Laurent, I. Recherches sur les phénomènes thermiques, qui accompagnent la compression des liquides.
Favre, P. A. Sur le calorimètre à mercure.
Vincent, C. Mode de production des methylamines dans la fabrication des produits pyroligneux.
Mathieu et Urbain, V. Des gaz du sang.
Peligot, E. Sur la crystallisation du verre.
Bourgoin, E. Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau.

(V. sér. Mai 1874. T. II.)

Boussingault. Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères.
Sire, G. Sur les précautions à prendre lors de la prise d'essai pour la détermination du titre des ouvrages d'argent.
Kolb, J. Note sur l'analyse des superphosphates.

XIV. Annales de Chimie et de Physique.

(V. sér. Juin 1874. T. II.)

Troost, L. et Hautefeuille, P. Etude sur le phosphore.
Marchand, E. Mesure de la force chimique, contenue dans la lumière du soleil.
Pierre, J. et Puchot, E. Recherches expérimentales sur l'acide sulfurique bihydraté.
Abel, F. A. Etudes sur les propriétés des corps explosibles.
Fontenay, H. de. Note sur le bleu égyptien.

Digitized by Google

Gustavson, G. Essai sur les réactions de double décomposition par la voie sèche.
Bourgoin, E. Action du brome sur l'acide bibromosuccinique.
Duclaux, E. Recherches sur les vins.
Sire, G. Démonstration nouvelle du principe d'Archimède.
Jacquemin, E. Le pyrogallol en présence des sels de fer.
Troost, L. et Hautefeuille, P. Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux.

XV. Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen.

(Bd. XXI. 1. Lieferung.)

Serlo und Stölzel. Bergbau- und Hüttenwesen auf der Wiener Weltausstellung.
Hampe. Beiträge zur Metallurgie des Kupfers.

XVI. Annales des mines.

(Tome IV. 6. livr. d. 1873.)

Nichts Chemisches.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Juli.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Sitzung vom 27. Juli 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls begrüsste der Präsident die anwesenden auswärtigen Mitglieder Hrn. Prof. Engler, Hrn. Prof. von Richter und Hrn. Dr. Rose.

Es werden darauf gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. H. Seger, Redacteur der deutschen Töpfer- und Ziegler-Zeitung, Kesselstr. 7,

Fritz Pfuhl, stud. phil., Ritterstr. 8;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Honig, Regierungsrath und Professor in Wien, Hauptstrasse 9,

Dr. med. Julius Donath, Assistent am chemischen Institut der Universität Wien,

Dr. Jos. Böhm, Professor an der forstlichen Hochschule Mariabrunn bei Wien,

Dr. Richard Anschütz, Universitätslaboratorium Tübingen,

Wilhelm Suida, chemisches Laboratorium des Prof. Ludwig in Wien, Academiestr. 12,

A. Fuchs, Director der Fabrik von A. Nobel & Co. in Lauenburg,

L. Leonhard, Chemiker ebenda,

G. Zwiffelhofer in Mannheim, P. I. No. 7,

Dr. Ernst Henking, Assistent am K. Polytechnicum in Hannover, Emmerthorweg 1,

William M. Habirshaw, 36 New Street, New-York.

Der Vorsitzende bemerkt, es sei dies die letzte Sitzung der Gesellschaft vor den grossen Ferien, noch einige Tage und die Mitglieder würden nach allen Weltgegenden hin zerstreut sein. Wenn er vor diesem Aufbruch noch Gelegenheit nähme, in aller Kürze über den

Digitized by Google

Stand der Sammlung Bericht zu erstatten, welche unter den Auspicien der Gesellschaft zur Errichtung eines Denkmals für

Justus v. Liebig

stattgefunden hätten, so geschähe es, weil er glaube, die zu gebenden Andeutungen möchten viele Mitglieder veranlassen, auf ihren Erholungsfahrten noch weiter für die edle Sache thätig zu sein.

Laut eines Schreibens, welches er heute von dem Banquierhause Robert Warschauer & Co. erhalten habe, waren bis zum 26. Juli dieses Jahres eingezahlt worden 54,401 Rmk. 60 Pf., von denen 51,084 Rmk. 60 Pf. in Ostpreussischen Pfandbriefen (à 4½ pCt.) angelegt seien.

Er dürfe nicht unerwähnt lassen, dass zu diesem Ergebnisse ein höchst munificenter Beitrag des Vereins für Rübenzucker-Industrie von 10,000 Rmk. sehr wesentlich mit beigetragen habe.

Es sei ferner zu bemerken, dass von Hrn. Prof. Kekulé in Bonn als erster Beitrag aus der Rheinprovinz bei dem hiesigen Comité noch die Summe von 3923 Rmk. 50 Pf. angemeldet sei, welche erst noch eingezahlt werden würde.

Im Anschlusse an das von dem Vorsitzenden Gesagte theilt Hr. Prof. Engler aus Halle der Gesellschaft mit, dass er als Geschäftführer des Local-Comités für die Provinz Sachsen sich freue, aus den dortigen Kreisen einen Beitrag von 3207 Rmk. 18 Pf. anmelden zu können, welche sich noch in den Händen des Schatzmeisters des Local-Comités befänden, allein schon in den nächsten Tagen an das Banquierhaus Robert Warschauer abgehen würden.

Der Vorsitzende bittet Hrn. Engler, dem Local-Comité für die Provinz Sachsen den besten Dank der Gesellschaft ausdrücken zu wollen. Mit den schönen von Hrn. Kekulé und Hrn. Engler angemeldeten Beiträgen belaufe sich die bei dem Comité der Gesellschaft gezeichnete Summe nunmehr auf 61,532 Rmk. 28 Pf. Er habe sich nun in den letzten Tagen mit dem Münchener Comité in Verbindung gesetzt und die Mittheilung erhalten, dass dort 23,712 Rmk. gesammelt worden seien, so dass also bereits eine Summe von 85,244 Rmk. 28 Pf. für das Liebig-Denkmal zur Verfügung stehe.

Es sei dies bereits eine recht erhebliche Summe, für welche das Comité den Beitragenden zu lebhaftestem Danke verpflichtet sei; dieselbe sei indessen für die Errichtung eines würdigen Denkmals des grossen Forschers keineswegs ausreichend. Nach Erkundigungen, welche eingezogen worden seien, würde ein im grossen Styl gehaltenes Monument nicht weniger als 150,000 Rmk. beanspruchen, und ehe diese Summe aufgebracht sei, dürfe man kaum der Verwirklichung der schönen Aufgabe näher treten können. Er wolle daher die Angelegenheit den Mitgliedern der Gesellschaft nochmals auf's Wärmste an's Herz gelegt haben.

Digitized by Google

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Handwörterbuch der Chemie. Zwölfte Lieferung. Herausgegeb. von v. Fehling. Braunschw. 1874. (Von der Verlagshandlung.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Bulletin de la Société industrielle de Rouen. 1. *année. No.* 1. *Août* 1873. (2 Exempl.) 2. *année. No.* 1. *Janvier à Mars* 1874.

v. Richter: Lehrbuch der anorganischen Chemie nach den neuesten Anschauungen. In russischer Sprache. (Vom Hrn. Verfasser.)

Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 173. Heft 1.

Chemisches Centralblatt. No. 28, 29.

Monatsbericht der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, April 1874.

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. 1874. Mai, Juni.

Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien. Februar 1874.

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 10, 11.

Deutsche Industriezeitung. No. 29, 30.

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 2.

Revue hebdomadaire de Chimie. No. 27, 28.

Revue scientifique. No. 2, 3, 4.

Archives des sciences phys. et nat. Génève. No. 198. (*Juin.*)

Von der Buchhandlung:

Polytechnisches Journal von Dingler. Band 223. Heft 1.

Comptes rendus. 1874. 2*ième sem.* No. 1, 2, 3.

Mittheilungen.

298. Ernst Schulze: Ueber Maltose.

(Eingegangen am 10. Juli.)

O'Sullivan hat vor Kurzem eine Untersuchung über die bei der Einwirkung eines wässrigen Malzauszugs auf Stärkmehl sich bildenden Produkte veröffentlicht[1]). Er hat gefunden, dass der bei dieser Reaction entstehende Zucker nicht Traubenzucker, sondern eine eigenthümliche, nach der Formel $C^{12}H^{22}O^{11}$ zusammengesetzte Zuckerart ist. Diese Substanz — die Maltose — reducirt die Fehling'sche Lösung in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker (65 — 66 Th. des letzteren reduciren ebenso viel Kupferoxydul, wie 100 Th. Maltose); sie besitzt ferner ein viel grösseres Rotationsvermögen als Traubenzucker ($\alpha = 149.5 - 150.6^0$).

Diese Resultate stehen in Widerspruch mit der in den Lehrbüchern der Chemie sich findenden Angabe, dass bei Einwirkung eines Malzauszugs auf Stärkmehl Traubenzucker entstehe[2]); dagegen stehen sie

[1]) Moniteur scientifique, Quesneville, Märzheft 1874.

[2]) Die einzige Stütze für diese Annahme scheinen jedoch die Beobachtungen Guerin-Varry's zu bilden (vergl. Gmelin's Chemie, VII, 744). Derselbe ver-

Digitized by Google

in Einklang mit früher publicirten Beobachtungen Dubrunfauts [1]). Derselbe erklärte die Maltose für eine eigenthümliche Zuckerart, weil sie ein dreimal so grosses Rotationsvermögen besitze als Traubenzucker und sich auch weit schwerer in Weingeist löse.

Eine Untersuchung der Maltose, welche ich, ohne die Arbeit O' Sullivan's zu kennen, in Verbindung mit Dr. A. Urich begonnen hatte, hat Resultate geliefert, durch welche die Angaben O' Sullivan's bestätigt werden.

Wir haben zur Darstellung der Maltose eine Lösung der aus einem wässrigen Malzauszug mit Weingeist ausgefällten Diastase verwendet. Vermittelst derselben wurde Stärkekleister bei einer Temperatur von ca. 60° verzuckert. Die zuckerhaltige Lösung wurde auf ein geringes Volum verdunstet und mit Weingeist versetzt; es entstand eine Ausscheidung, welche dem Ansehen nach noch Dextrin enthielt. Die davon abgegossene Lösung wurde zum Syrup verdunstet, und letzterer mit starkem Weingeist ausgekocht. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung von dem Ungelösten abgegossen und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen. Die gelöste Substanz schied sich an den Wandungen und am Boden des Gefässes anfangs in der Regel als Syrup aus; in demselben zeigten sich aber bald kleine Krystalle und bei längerem Verweilen unter der Mutterlauge verwandelte sich die syrupartige Substanz vollständig in eine weisse Krystallmasse.

Löst man dieselbe in Wasser, verdunstet zum dünnen Syrup und lässt letzteren längere Zeit an einem kühlen Orte stehen, so beginnt er zu krystallisiren und verwandelt sich schliesslich in einen Brei feiner weisser Krystalle. Dieselben wurden auf ein Filter gebracht, mit etwas verdünntem Weingeist gewaschen, abgepresst und an der Luft getrocknet. Sie bilden dann eine vollkommen weisse, harte, aus sehr feinen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse.

Sowohl die aus Wasser als die aus Weingeist erhaltenen Krystalle enthalten Krystallwasser. Sie verlieren dasselbe ziemlich rasch, wenn sie in einem Luftstrom bei 100° getrocknet werden, langsamer im Luftbade bei 110°. Im Aeussern sind sie den in analoger Weise erhaltenen Traubenzucker-Krystallen sehr ähnlich; sie unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Elementarzusammensetzung, durch ihr grösseres Rotationsvermögen und durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.

Zur Bestimmung des letzteren dienten Proben, welche von zwei verschiedenen Darstellungen stammten. Die bei der ersten Darstellung

---

mochte den durch Einwirkung von Malzauszug auf Stärkmehl dargestellten Zucker nicht von Traubenzucker zu unterscheiden; er scheint aber eine vollständige Untersuchung dieses Zuckers nicht ausgeführt zu haben.

[1]) Gmelin's Chemie VII, 770. N. Ann. Chim. Phys. 21, 178.

Digitized by Google

gewonnene Substanz (*a*) war aus Weingeist, dann zweimal aus Wasser umkrystallisirt worden; die Substanz von der 2ten Darstellung war nur je einmal aus Weingeist und Wasser umkrystallisirt. Von der verwendeten Fehling'schen Lösung entsprachen 10.1 CC. einer Quantität von 0.05 Grm. reinem Traubenzucker. Von wasserfreier Maltose waren zur Reduction der gleichen Menge Fehling'scher Lösung erforderlich:

von Substanz *a*: 0.0754 Grm.
- - *b*: 0.0742 -

100 Th. Maltose besassen also das gleiche Reductionsvermögen, wie 66 — 67 Th. Traubenzucker.

Die Analyse der lufttrocknen Maltose ergab Zahlen, welche mit der Formel $C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O$ sehr nahe übereinstimmen [1]). Die Krystalle verloren, im Luftstrom bei 100° getrocknet, ein Molekül Wasser (gef. 5.1 pCt., ber. 5.0 pCt.). Für den C- und H-Gehalt der lufttrocknen Substanz ergaben sich folgende Zahlen:

	1.	2.
C =	40.13	39.93
H =	6.86	6.97

Die Formel $C^{12} H^{22} O^{11} + H^2 O$ verlangt 40.00 C, 6.67 H und 53.33 O.

Die specifische Drehkraft der wasserfreien Substanz wurde = 149.5° gefunden.

Dubrunfaut und O'Sullivan haben angegeben, dass die Maltose durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker verwandelt wird. Auch wir beobachteten, dass das Reductionsvermögen der wässrigen Maltose-Lösung für Fehling'sche Flüssigkeit beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure rasch zunimmt und schliesslich ein solches wird, wie es der Annahme entspricht, dass die Maltose unter H^2O-Aufnahme in Traubenzucker übergeht. Durch Behandlung mit Diastase dagegen konnte das Reductionsvermögen der Maltose-Lösung nicht verändert werden.

Dubrunfaut giebt an, dass auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärkekleister als Uebergangsprodukt Maltose sich bilde, welche dann bei längerem Erhitzen in Traubenzucker übergeht. Im ersten Stadium jener Reaction wird bekanntlich die Stärke in Dextrin umgewandelt. Man könnte demnach die Maltose als einen zwischen Dextrin und Traubenzucker stehenden Körper betrachten.

Zürich, agricultur-chemisches Laboratorium des Polytechnicums.

---

[1]) Die zur Analyse dienende Substanz war ein Gemenge von Subst. *a* und Subst. *b*.

Digitized by Google

299. S. Radziejewski und E. Salkowski: Bildung von Asparaginsäure bei der Pankreas-Verdauung.

(Mitgetheilt von dem Letztern; eingegangen am 19. Juli.)

Asparaginsäure ist als Spaltungsprodukt von Eiweisskörpern schon mehrfach aufgefunden, theils zusammen mit Glutaminsäure aus pflanzlichen Eiweissstoffen von Ritthausen, aus thierischen in grosser Menge von Hlasiwetz und Habermann, theils für sich allein erhalten beim Behandeln thierischer Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure von Kreussler. Es lag nahe, zu untersuchen, ob die eiweissspaltenden Fermente des Thierkörpers, als deren Repräsentant das Pankreasferment betrachtet werden kann, gleichfalls eine dieser Säuren bildet. Mein verstorbener Freund Radziejewski hat sich einige Zeit und zuletzt im Wintersemester 1873—74 im Laboratorium des pathologischen Instituts mit dieser Frage beschäftigt. Zur Auffindung der beiden Säuren wurde folgender Weg eingeschlagen: Mit Wasser gut gewaschenes, frisches Blutfibrin wurde durch mehrstündige Digestion mit der Pankreasdrüse vom Ochsen bei 40—50° in Lösung gebracht, alsdann aufgekocht und unter Zusatz von $BaCO_3$ eingedampft; es ging dabei unter Entwickelung von NH_3, Baryt in Lösung. Aus der eingedampften Flüssigkeit schied sich zunächst ein Theil des Leucin und Tyrosin aus, die Mutterlauge wurde mit Alkohol gefällt und dadurch ein Niederschlag erhalten, der neben anderen Substanzen die im Alkohol unlöslichen Barytsalze obiger Säuren enthalten musste. Derselbe wurde in Wasser gelöst, das Ba durch SO_4H_2 ausgefällt, wiederum mit Alkohol gefällt, wobei die Säure in Lösung blieb. Der eingedampfte alkoholische Auszug mit $BaCO_3$ gesättigt, wiederum mit Alkohol gefällt etc. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operation gelangte man schliesslich zu einer beim Eindampfen hart werdenden Masse. Bei diesem Punkte der Untersuchung angelangt, wurde R. seinen Arbeiten durch den Tod entrissen. Ich suchte zuerst die in Wasser ziemlich leicht lösliche, fast schwarze Masse durch Kochen mit Thierkohle zu entfärben, doch gelang dies nur unvollständig. Das Filtrat, aus dem sich beim Eindampfen helldurchsichtige kugelige Massen absetzten, wurde jetzt direkt mit $CuCO_3$ gekocht und heiss filtrirt — beim Erkalten schied sich ein schwerlösliches Kupfersalz in hellblauen Nadeln aus, das zum Zweck der Reinigung nochmals in HCl gelöst und durch NaHO wieder gefällt wurde. Aus dem Kupfersalz erhielt man durch H_2S beim Eindampfen eine in schönen weissen Blättchen krystallisirende Säure, im Habitus durchaus mit Asparaginsäure übereinstimmend. Dieselbe wurde durch Erwärmen mit CuH_2O_2 auf's Neue in das Kupfersalz eingeführt. 0.4282 Gr. desselben gaben, anhaltend bei 115° getrocknet 0.1267 H_2O = 29.59 pCt.; beim Behandeln mit H_2S 0.1230 Cu_2S, 0.09871 Cu = 23.05 pCt.

Digitized by Google

Die Formel $C_4 H_5 Cu N O_4 + 4\frac{1}{2} H_2 O$ verlangt:

$H_2 O$ 29.59 pCt. Cu 23.02 pCt.

gef. 29.42 pCt. 23.05 pCt.

Aus dem Filtrat vom $Cu_2 S$ wurde durch Eindampfen wiederum Asparaginsäure erhalten, leider nur in sehr geringer Menge.

0.1449 Gr. gaben 0.1900 CO_2 und 0.0741 $H_2 O$

	Berechnet.	Gefunden.
C_4	36.09	35.76
H_7	5.26	5.68.

Die Bildung von Asparaginsäure ist somit nachgewiesen. Ihre Menge erscheint allerdings nur gering, doch ist es sehr wohl möglich, dass sie bei Veränderung der Bedingungen für Bildung, bei längerer oder kürzerer Digestion sehr viel reichlicher auftritt. Ausserdem ist das Verfahren bei der Darstellung mit grossem Verlust verbunden, vielleicht auch an sich nicht gerade zweckmässig. Diese Punkte müssen durch spätere Untersuchungen aufgeklärt werden. Die kupferhaltige Flüssigkeit nach Abscheidung des asparaginsauren Kupfers gab, durch $H_2 S$ entkupfert und eingedampft, eine relativ reichliche Menge eines fast farblosen, stark sauren Syrups, aus dem Glutaminsäure indess nicht erhalten werden konnte.

---

300. T. Slawik: Ueber die Elektrolyse des Kaliumphenylacetats.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Kolbe[1]) hat zuerst im Jahre 1849 durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine wässerige Lösung von Kaliumacetat, das Methyl erhalten, wobei ausserdem Kaliumcarbonat, Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Methylacetat, als weitere Zersetzungsprodukte, beobachtet worden sind. E. Bourgoin[2]) hat ferner durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass sowohl Säuren, als auch Salze organischer oder anorganischer Natur, durch die Wirkung des elektrischen Stromes, in ein basisches Element (Wasserstoff oder Metall) am negativen Pole, und in das Säureanhydrid, oder in den, dem Metalle, oder den basischen Wasserstoffatomen der Säure entsprechenden Sauerstoff, am positiven Pole, zerlegt werden. Andere Zersetzungsprodukte organischer Säuren entstehen durch einen sekundären Prozess, und zwar, nicht durch direkte Wirkung der Elektricität, sondern durch die Oxydation des in *status nascendi* auftretenden Sauer-

[1]) Annal. Chem. Pharm. LXIX, S. 259.
[2]) Compt. rend. 65, SS. 892, 998.

Digitized by Google

stoffs, den immer beträchtliche Mengen von Ozon begleiten, was auch andere Forscher wie Schönbein, Meidinger, C. Hoffmann[1]) und A. Rundspaden[2]) thatsächlich bewiesen haben. Nach Bourgoin's Ansicht oxydirt dieser Sauerstoff direkt den Kohlenstoff oder den Wasserstoff der abgeschiedenen Säure oder auch beide zugleich, was durch folgende Formelgleichnung ausgedrückt wird:

$$2\,(CH_3\,COOH) + O = C_2\,H_6 + 2\,CO_2 + H_2\,O$$

$$C_2\,H_4\,.\,(COOH)_2 + O = C_2\,H_4 + 2\,CO_2 + H_2\,O \text{ u. s. w.}$$

Wenn aber in Folge der Oxydation, gleichzeitig Kohlenstoff und Wasserstoff angegriffen werden so ist nach E. Bourgoin der Verlauf ein anormaler, was z. B. bei der Bernsteinsäure der Fall ist welche direkt in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerlegt wird. In Folge dieser zwei nebeneinander gleichzeitig verlaufenden Oxydadationen, entstehen intermediäre Produkte so z. B. fand derselbe Forscher bei der Electrolyse der Bernsteinsäure neben Acetylen auch Aethylen.

E. Bourgoin wiederholte Kolbe's Versuche und studirte sowohl die Elektrolyse des Kaliumacetats in neutraler und in alkalischer Lösung als auch die der freien Essigsäure. Seine ausführlichn Untersuchungen stehen prinzipiell mit den von Kolbe angeführten Resultaten im Einklange, nur fand Bourgoin keine Aether. In gleicher Weise untersuchte derselbe die Zersetzung des Kaliumtartrates und der freien Weinsäure; diese lieferte ausser den analogen Zersetzungsprodukten auch Essigsäure.

Von den aromatischen Säuren kennt man nur das Verhalten der Benzoësäure, die nach E. Bourgoin's Untersuchungen analog zersetzt wird und Kohlendioxyd und Wasser als Endprodukte der Zersetzung liefert. Gestützt auf die angeführten Thatsachen, beschloss ich, das Verhalten anderer aromatischer Säuren und ihrer Salze unter der Einwirkung des elektrischen Stromes zu untersuchen, und theile in folgenden Zeilen die Ergebnisse der Versuche mit, die ich in dieser Richtung mit der Phenylessigsäure, unter der Leitung des Hrn. Prof. Radziszewsky in seinem Laboratorium ausgeführt habe.

1. Elektrolyse des neutralen Kaliumphenylacetats.

Mit wässeriger, neutraler Lösung dieses Salzes, von 1.11 specifischem Gewichte wurde ein eigens dazu zusammengestellter Apparat gefüllt. Derselbe bestand aus einem grösseren Glasgefässe, das innen, mittelst eines gut angepassten Korkes, einen mit Thierblase am Boden versehenen Glascylinder fasste. Der beschickte Apparat wurde mit einer, aus vier Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie in

[1]) Pogg. Annal. 182, S. 607.
[2]) Annal. Chem. Pharm. CLI, S. 380.

Digitized by Google

Verbindung gebracht. Eine lebhafte Gasentwickelung trat allsogleich ein; nach zwei Stunden reagirte die am positiven Pole ausgeschiedene Flüssigkeit stark sauer und hatte den Geruch nach Bittermandelöl angenommen, während die am negativen Pole befindliche Flüssigkeit alkalische Reaction erwies. Nach 12 Stunden wurde die Lösung am + Pole ganz braun und schied ein festes, mit der anhängenden braunen Lösung verunreinigtes, nach Bittermandelöl stark riechendes, Produkt aus. Dasselbe wurde, so wie die saure braune Lösung aus dem inneren Gefässe herausgenommen. Aus der Lösung fällte ich mit Salzsäure die organische Säure heraus, die von Chlorkalium und Salzsäure befreit, und, mit dem festen gereinigten Produkte, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, etwas eingeengt, lieferte mit Salzsäure versetzt, eine Säure, die gereinigt und getrocknet, den Schmelzpunkt der Phenylessigsäure 76.5 ° C besass. Das Silbersalz derselben, gab bei der Analyse 44.57 pCt. Ag; (das Silberphenylacetat $C_8 H_7 O_2 Ag$ enthält der Theorie nach 44.628 pCt. Ag.

Die wässerige Lösung in der Retorte bestand auch aus Phenylessigsäure und aus einer braunen, harzigen, in Wasser unlöslichen Masse. Die am positiven Pole ausgeschiedenen Gase bestanden aus Sauerstoff und Kohlendioxyd, am negativen Pole wurde nur Wasserstoff gefunden. Die Volumen der am positiven Pole und der am negativen Pole angesammelten Gase im Hofmann'schen Apparate gemessen, ergaben das Verhältniss von 2 zu 3. In dem am positiven Pole abgeschiedenen Gasgemenge macht das Kohlendioxyd $\frac{1}{3}$ des Volumens aus was aus folgender eudiometrischer Bestimmung ersichtlich ist:

375 C. C. 300 C. C.	Gasgemenge nach vollendeter Absorption durch KHO erga- ben im Rückstande:	250 C. C. 199 C. C.	unabsorbirten Sauerstoffs.

Unter den am negativen Pole abgeschiedenen Gasen konnte ausser Wasserstoff kein anderes Gas nachgewiesen werden.

2. Elektrolyse des Kaliumphenylacetats in alkalischer Lösung.

Der früher beschriebene Apparat wurde mit einer Lösung von Phenylessigsäure in wässerigem Kaliumhydroxyd gefüllt. (Auf ein Molekül Säure wurden zwei Moleküle KHO genommen. Die Lösung besass eine Dichte von 1.15.) Durch die Wirkung des elektrischen Stromes trat die Zersetzung sogleich ein. Nach einigen Stunden reagirte die Lösung am positiven Pole sauer, wurde braun und liess den Geruch nach Bittermandelöl wahrnehmen. Nach längerer Zeit wurden feste Produkte abgeschieden, die noch mehr wie im ersten Falle mit einer harzigen braunen Masse verunreinigt waren. Ausserdem stieg die Flüssigkeitssäule in inneren Gefässe über das Niveau

Digitized by Google

der im äusseren, obwohl sie ursprünglich, in beiden, zu gleicher Höhe gefüllt worden waren. Am positiven Pole wurden Sauerstoff und Ozon ausgeschieden; die Gegenwart des letzteren verrieth sich schon durch den charakteristischen Geruch und wurde mittelst Ozonometerpapiere nachgewiesen. Unter den am negativen Pole ausgeschiedenen Gasen wurde ausser Wasserstoff kein anderes Zersetzungsprodukt vorgefunden. Das Volumverhältniss der am positiven Pole zu den am negativen Pole ausgeschiedenen Gasen, war anfänglich wie 1 : 4.5, sobald aber die Abscheidung der freien Säure eingetreten ist, wie 1 : 4. — Nach zweitägiger Einwirkung wurde die dunkelbraune Masse gesammelt und mit Aether extrahirt; aus dem ätherischem Auszuge wurde, nach dem Verdampfen des letzteren, ein festes gelbes Produkt mit characteristischem, gewürzhaftem Geruche ausgeschieden, welches in Alkohol gelöst und mittelst Thierkohle gereinigt. nach mehrmaligem Umkrystallisiren, eine weisse, warzenförmige Masse darstellte. Bei der Schmelzpunktbestimmung erwies sich dieselbe als ein Gemenge von zwei Körpern, von denen der eine bei 90°—93° C, der andere aber über 115° C schmilzt. Aus dem Schmelzpunkte schliessend konnte man die Anwesenheit des Benzyls vermuthen, jedoch mit Aetzkali und Weingeist erhitzt und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, wurde eine so geringe Menge einer Säure ausgeschieden, dass selbst eine Schmelzpunktbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. — Die von dem ätherischen Auszuge getrennte, braune Lösung, wurde mit Salzsäure gefällt, und die ausgeschiedene und mit kaltem Wasser gewaschene Säure, wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Die aus dem sauren Filtrate abgeschiedene Säure schmilzt bei 76.5° C. Die Analyse des Silbersalzes ergab 44.505 pCt. Ag. (Theoretisch enthält das Silberphenylacetat 44.628 pCt. Ag.) — Der Rückstand in der Retorte bestand nur aus Phenylessigsäure und einer braunen harzigen Masse, die in Alkohol und Aether löslich ist, unlöslich aber in Wasser. Das beim Ausfällen der ursprünglichen braunen Lösung erhaltene Filtrat, welches neben kleinen Mengen Chlorkalium und Salzsäure, einen Theil der in Wasser gelösten freien Phenylessigsäure und andere, dunkelgelb gefärbte, in Wasser lösliche Produkte enthält, wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Das trüb' übergehende Destillat enthielt, ausser der Phenylessigsäure, auch einige Tropfen einer Verbindung, welche specifisch schwerer als Wasser war, einen Geruch nach Benzylalkohol besass, deren Menge aber so gering war, dass eine eingehende Untersuchung sich als unmöglich erwies.

3. Elektrolyse freier Phenylessigsäure,

Eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von Phenylessigsäure wurde im Hofmann'schen Apparate der Zersetzung unterworfen. Die Reaction verlief sehr langsam und das Volumverhältniss der aus-

Digitized by Google

geschiedenen Gase war dasselbe, wie sub 1. Am positiven Pole wurde Sauerstoff und Kohlenoxyd, am negativen nur Wasserstoff nachgewiesen. Nach längerer Einwirkung wurde die Lösung am positiven Pole concentrirter, es schied sich die Phenylessigsäure aus, hierauf wurde die Lösung schwach gelb und entwickelte den Geruch des Benzaldehyd.

Um zur Ueberzeugung zu gelangen, dass die obigen von E. Bourgoin angegebenen Zersetzungsgesetze auch für die Zersetzung der Phenylessigsäure Geltung haben, und behufs näheren Studiums der, bei dem complicirten Oxydationsprozesse auftretenden Produkte, habe ich noch folgende Versuche ausgeführt.

Oxydation der Phenylessigsäure in alkalischer Lösung mittelst Kaliumpermanganat.

Ich versetzte die alkalische Lösung der Phenylessigsäure so lange mit Kaliumpermanganat, bis die auftretende grüne Färbung, des sich bildenden Kaliummangañates, verschwand, und entfernte den Ueberschuss desselben durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Der gebildete Niederschlag von Manganhydrat wurde abfiltrirt und das vollkommen klare Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es entstand ein Niederschlag, bestehend aus kleinen, glänzenden Schuppen, die von der kalten, nur aus einer Chlorkaliumlösung bestehenden Mutterlauge getrennt, gewaschen, mehrmals aus Wasser umkrystallisirt in schönen langen Nadeln 1) anschossen. Ein Theil derselben wurde behufs vollständiger Reinigung der Sublimation unterworfen 2).

Beide Säuren 1) und 2) schmelzen bei 120° C.

0.608 Grm. des Silbersalzes 1) gaben 0.285 Grm. Ag = 46.871 pCt. Ag.
0.8835 - - - 2) - 0.4166 - Ag = 47.142 pCt. Ag.

Benzoësaures Silber: $C_6 H_5 CO_2 Ag$ verlangt, der Theorie nach: 47.161 pCt. Ag.

Man ersieht daraus, dass bei der Oxydation der Phenylessigsäure in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat, ausser mineralischen Verbindungen, wie: Kaliumcarbonat, Manganhydrat und Wasser, benzoësaures Kalium gebildet wird.

Einwirkung von Ozon auf Phenylessigsäure in alkalischer Lösung.

Um die Einwirkung des sich am positiven Pole ausscheidenden Sauerstoffs und Ozons zu ermitteln, leitete ich, mittelst des Houzeau'schen Apparates dargestelltes Ozon, durch eine alkalische Phenylessigsäurelösung. Die Houzeau'sche Vorrichtung lässt sich in diesem Falle mit grossem Erfolge anwenden, indem sie grosse Mengen Ozon liefert. Die Einwirkung wurde drei Tage hindurch, ohne Unterbrechung fortgesetzt und gegen Ende derselben war die Lösung braun gefärbt

Digitized by Google

und besass den charakteristischen Geruch des Benzaldehyds. Die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, liefert eine Säure, die ausgewaschen, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Das saure Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt, eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, scheidet die Säure in in Gestalt kleiner Schuppen ab, die, mehrmals umkrystallisirt, bei 76.5 ° C schmolzen. Das Silbersalz gab nach der Verbrennung 44.583 pCt. Ag; (theoretisch 44.625 pCt. Ag). Der Rückstand in der Retorte besteht, wie in den früheren Fällen, aus Phenylessigsäure und andern, in Wasser unlöslichen, harzigen Produkten. Die Phenylessigsäure, in alkalischer Lösung der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, verbrennt zu Kohlenoxyd und Wasser, indem sie nur vorübergehend Benzaldehyd und, aller Wahrscheinlichkeit nach, Benzoësäure liefert. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das wässerige Destillat, welches nach der Ausscheidung der Säure, bei der Destillation der Mutterlauge, (Versuch 2) Benzylalkohol, entstanden durch die Zersetzung des Benzylphenylacetats mit Wasser, enthält, erhielt ich durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat, das Benzylphenylacetat:

$$\begin{matrix} CH_2\,C_6\,H_5 \\ \vdots \\ COO\,CH_2\,H_5\,C_6 \end{matrix}$$

welches bei der Analyse folgende Resultate lieferte: 0.202 Grm. der Substanz lieferten: 0.5895 Grm. CO_2 und 0.1145 Grm. H_2O, daraus ist:

	Gefunden.	Berechnet.
C	79.598	79.65.
H	6.280	6.19.
O	—	14.16.

Das Phenylbenzylacetat ist eine hellgelbe Flüssigkeit von der Dichte 1.101, besitzt einen schwachen aromatischen Geruch, siedet und destillirt zwischen 317 ° — 319° C. In Wasser ist sie unlöslich, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Längere Zeit mit Wasser oder wässerigem Kaliumhydroxyd gekocht, zersetzt sich diese Verbindung in Phenylessigsäure und Benzylalkohol.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass die einbasischen, aromatischen Säuren und speciell die Phenylessigsäure, ungeachtet einer verschiedenen Struktur der Kohlenstoffkette, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes, in eine Säure und eine Base, gleich den Fettsäuren zerfallen, und erst durch die sekundäre Wirkung des ausgeschiedenen Sauerstoffs und Ozons liefern sie vorübergehend Benzaldehyd und Benzoësäure, welche in Folge der den aromatischen Verbindungen eigenthümlichen Oxydation, zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen. In alkalischen Lösungen bilden sich ausserdem, während

Digitized by Google

dieser complicirten Oxydation, neutrale Verbindungen (sub 2 ist die aus der alkalischen Lösung mit Aether ausgeschiedene neutrale Verbindung) und aller Wahrscheinlichkeit nach die Aether aromatischen Säuren, im obigen Falle Benzylphenylacetat.

Ich kann es am Schlusse dieser Arbeit nicht unterlassen, dem Hrn. Prof. Dr. Radziszewsky für seine Unterstützung und Anregung herzlichst zu danken.

Universitätslaboratorium zu Lemberg, im Juli 1874.

---

301. W. Weith: Oxydation der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure.

(Eingegangen am 20. Juli.)

Bisher kannte man bekanntlich keinen directen Uebergang von der Salicylsäurereihe zu der der Phtalsäure. Während z. B. die Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorzüglich geeignet ist zur Umwandlung der Meta- und Paraverbindungen des Toluols in die correspondirenden Carboxylderivate des Benzols, versagt diese Reaction, worauf schon Fittig[1]) aufmerksam machte, wenn es sich um Orthoverbindungen handelt. So lassen sich Para- und Metatoluylsäure leicht zu Terephtalsäure resp. Isophtalsäure oxydiren, Orthotoluylsäure dagegen, anstatt Phtalsäure zu liefern, wird unter genau gleichen Bedingungen vollständig zerstört. Fittig und Bieber[2]) zeigten, dass letztere Thatsache darauf zurückzuführen ist, dass die Phtalsäure selbst durch Chromsäure sehr leicht weiter oxydirt wird.

Bei einer früheren Gelegenheit konnte ich die Angabe von Fittig und Bieber vollständig bestätigen, insofern auch Orthotoluylsäure, die aus Orthotolylsenföl dargestellt war, von der üblichen Oxydationsmischung leicht und vollständig verbrannt wurde.

Von meinen früheren Versuchen her noch im Besitze von Orthotoluylsäure, die sich gegenwärtig aus dem käuflich erhältlichen Pseudotoluidin durch Ueberführung desselben in Senföl, Entschwefeln des letzteren durch Kupfer und Verseifen des gebildeten Orthotoluonitrils leicht in grösseren Mengen darstellen lässt, habe ich neuerdings wieder Oxydationsversuche unter veränderten Bedingungen angestellt. Bisher waren es immer saure Lösungen, in welchen man die Orthoverbindungen der Oxydation unterwarf. Da nach dem Berthollet'schen Princip ein günstigeres Resultat zu erwarten war, wenn das Entweichen der sich bildenden Kohlensäure verhindert würde, schien es mir geeignet, die Oxydation in alkalischer Lösung zu versuchen. In der That führte die Anwendung eines aus Kaliumpermanganat und

---

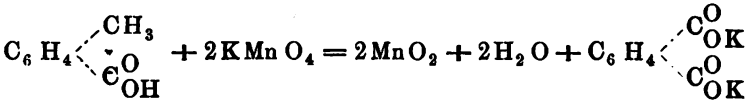
[1]) Zeitschrift f. Chemie 1871, S. 179.
[2]) Ann. Chem. u. Pharm. Band 156, S. 242.

Digitized by Google

Natriumhydrat bestehenden Oxydationsgemisches zu dem gewünschten Ziele.

Fittig und Bieber[1]) haben zwar bereits gezeigt, dass Kaliumpermanganat die Phtalsäure rasch und energisch oxydirt und ich kann diese Angabe völlig bestätigen, insofern es sich um wässrige oder gar durch Schwefelsäure angesäuerte Lösungen von Phtalsäure handelt; solche Flüssigkeiten entfärben beim Kochen das Kaliumpermanganat rasch und vollständig. In alkalischer Lösung dagegen zeigt die Phtalsäure eine weit grössere Beständigkeit dem Oxydationsmittel gegenüber. Eine mit nur wenig Tropfen Chamaeleon versetzte Lösung von Phtalsäure in Soda kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass die Permanganatfärbung verschwindet.

Die zu ersten Versuchen dienende, völlig reine Orthotoluylsäure (Schmp. 102°) war aus Orthotolylsenföl dargestellt. Sie wurde in überschüssiger Natronlauge gelöst und dann mit etwas mehr Kaliumpermanganat versetzt, als der Gleichung:



Orthotoluylsäure. Kaliumphtalat.

entspricht. Schon nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade hatten sich reichlich braune Flocken von Mangansuperoxydhydrat abgeschieden. Nach etwa 10 Stunden wurde das Erhitzen sistirt, die von Manganat noch grüne Lösung durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, filtrirt und die Säure durch Salzsäure frei gemacht. Die farblose Flüssigkeit blieb beim Ansäuern völlig klar. Durch Ausschütteln mit Aether konnte derselben direct reine Phtalsäure entzogen werden. Dieselbe war leicht zu characterisiren. Sie bildete völlig farblose, dicke Prismen, die bei genau 182° zu schmelzen begannen, bei erhöhter Temperatur fand lebhafte Gas- (Wasserdampf-)Entwicklung statt und bei ca. 195° war die ganze Masse flüssig. Durch Sublimation der Säure wurde Phtalsäureanhydrid erhalten, die in den characteristischen farblosen, zolllangen Nadeln krystallisirte und bei genau 129° schmolz. Das Anhydrid löste sich nicht in kalter, leicht in heisser Sodalösung, die aus letzterer abgeschiedene Säure begann wieder bei genau 182° zu schmelzen. Das Bariumsalz, durch Fällen ammoniakalischer Säurelösung mit Chlorbarium, Lösen in viel siedendem Wasser und Eindampfen dargestellt, wurde in Form

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. Band 156, S. 244.

Digitized by Google

krystallinischer Häute erhalten. Es hatte die von Th. Hermann[1]) beschriebenen Eigenschaften und enthielt, bei 170° getrocknet, wie schon Hermann hervorhob, weniger Barium als dem neutralen Salz entspricht. Dasselbe verlangt 45.51 pCt. Ba, während 41.2 pCt. gefunden wurden. (Hermann legt dem Salz die complicirte Formel $Ba_5 H_2 (C_8 H_4 O_4)_6$ bei, welche 40.99 pCt. Ba verlangt.)

Das Calciumsalz, durch Neutralisiren der Säure mit Doppelspathpulver gewonnen, hatte, bei 160° getrocknet, die richtige Zusammensetzung $C_8 H_4 Ca O_4$. Gefunden 16.39 pCt. Ca, berechnet 16.60 pCt. Es krystallisirte in mässig leicht löslichen, glänzenden Prismen. Bleiacetat fällte aus der Lösung der freien Phtalsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Was die Ausbeute an Phtalsäure anbetrifft, so ist dieselbe eine sehr gute, ich erhielt durchschnittlich 85—90 pCt. vom Gewicht der angewandten Orthotoluylsäure. Um zu bestimmen, ob noch bei kleinen Mengen, wie sie Fittig und Ramsay bei der Oxydation der Metatoluylsäure[2]) anwandten, noch ein sicheres Resultat erzielt werden kann, wurden in einem Versuche nur 0.200 Grm. Orthotoluylsäure oxydirt[3]). Es wurden daraus 0.171 Grm. völlig reiner Phtalsäure erhalten, entsprechend 85.5 Proc. Von der Reinheit der bis zu constantem Gewichte getrockneten Säure überzeugte ich mich durch Bestimmung des Schmelzpunktes (182°) verschiedener Fractionen und Darstellung des Anhydrids (Schmp. 129°).

Bei einem weiteren Oxydationsversuch benutzte ich eine Säure, die nicht durch Entschwefeln des Senföls, sondern durch blosses Erhitzen des Isocyanürs und Verseifen des Nitrils dargestellt worden war. Das Isocyanür wurde nach Hofmann's Methode (mittelst Chloroform und Kali) aus einem Pseudotoluidin gewonnen, welches früher von Paris bezogen als „*Toluidine pure liquide*" bezeichnet war. Schon das unvollständige Schmelzen (bei 102°) der erhaltenen Säure zeigte, dass nicht völlig reine Orthotoluylsäure vorlag. Es war von vornherein wahrscheinlich, dass neben derselben Paratoluylsäure, aus im Ausgangsmaterial enthaltenem Paratoluidin stammend, vorhanden war. In der That gab die alkalische Lösung der oxydirten Säure mit Salzsäure einen merklichen weissen Niederschlag einer Säure, die

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 151, S. 78.

[2]) Fittig u. Ramsay, Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 168, S. 249.

[3]) Zu diesem Versuche wurden auf 0.2 Grm. Orthotoluylsäure angewandt: 15 CC. vierzehnprocentiger Natronlauge und 50 CC. Chamaeleon (ber. 44 CC.), von denen 32 CC. = 10 CC. Normaloxalsäure waren. Die Flüssigkeit wurde 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, überschüssiges Manganat durch Alkohol entfernt und die Phtalsäure, wie oben angegeben, isolirt.

Digitized by Google

weder in Wasser, noch in Aether sich löste. Sie sublimirte bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihre ammoniakalische Lösung gab mit Chlorbarium einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag. Durch dieses Verhalten und ihre Bildung ist diese Säure wohl hinlänglich als Terephtalsäure characterisirt[1]). Aus dem Filtrat von der Terephtalsäure konnte leicht mit Aether eine ansehnliche Menge von Phtalsäure ausgeschüttelt werden, die als solche durch Schmelzpunkt, Darstellung und Schmelzpunkt des Anhydrids erkannt wurde.

Es ist von Interesse, das Verhalten auch anderer Orthoverbindungen gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung zu prüfen. Ich beabsichtige, derartige Versuche in nächster Zeit anzustellen.

Zürich, 18. Juli 1874.

---

302. E. Wroblevski: Ueber die Structur der Benzolderivate.

(Eingegangen am 15. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wenn man die Resultate der Substitution des Wasserstoffes im Benzol durch verschiedene Gruppen zusammenstellt, so kann man nicht umhin einige Regelmässigkeiten zu erkennen. Nehmen wir irgend eine zweifach substituirte Verbindung des Benzols, z. B. eine Meta-, Ortho- oder Para-Verbindung, so erhält man bei der Substitution des dritten Wasserstoffatomes stets ein Derivat, in dem die ersetzenden Elemente, oder Gruppen, gleiche Lage haben. Wir nehmen das Toluol als Beispiel, für welches mehr positive Thatsachen in dieser Beziehung vorhanden sind. — Die Paraderivate geben bei der Substitution immer 1 : 3 : 4 oder 1 : 2 : 4 was dasselbe ist. Die Metaderivate: Die gewöhnliche Chlorbenzoësäure (153°) wie Beilstein und Kuhlberg bewiesen haben, giebt bei weiterem Einführen von Chlor eine Dichlorsäure, die vollständig identisch ist mit der durch Oxydation des gechlorten Parachlortoluol erhaltenen. — Die Structur derselben ist 1 : 3 : 4. — Die Orthoderivate: Beilstein und Kuhlberg zeigten, dass man beim Nitriren des Orthonitrotoluoles ein Dinitrotoluol erhält, das identisch mit demjenigen ist, welches sich beim Nitriren des Paranitrotoluols bildet, man erhält also eine Verbindung von der Structur 1 : 2 : 4.

Dasselbe findet man beim Xylol, Isoxylol und Paraxylol (Fittig, Zeitschr. f. Ch. 4, 577), die beim Einführen einer Methylgruppe ein und dasselbe Cumol geben.

---

[1]) Wie oben erwähnt, entstand durch Oxydation der aus Orthotolylsenföl dargestellten Orthotoluylsäure keine Spur von Terephtalsäure, da die alkalische Oxydationsflüssigkeit beim Ansäuern völlig klar blieb.

Digitized by Google

In der Benzolreihe kann theilweise als Bestätigung dieser Regelmässigkeiten die Untersuchung Post's, (Berichte ch. Gesell. 7, 331) dienen.

Um diese Voraussetzung zu bestätigen, nahm ich die drei Dibrombenzole von Couper, Riess, und Meyer und Stüber und erhitzte sie bis 250° in zugeschmolzenen Röhren mit 2 Aeq. Brom und einer geringen Menge Wasser. Die Röhren zeigten beim Oeffnen keinen Druck. Der Inhalt wurde fractionirt und die höher als 245° übergehende Portion aufgefangen. Die isomere Verbindung Meyer's erstarrte anfangs bei 20° nicht, aber bei längerem Stehen erhielt man eine feste Masse, die bei 44° schmolz und aus Tribrombenzol bestand. Die von diesen Krystallen abgepresste Flüssigkeit erstarrte auch wieder und gab dieselben Krystalle. Ganz dieselbe Verbindung erhielt ich aus der isomeren Verbindung Couper's (Kekulé, Annal. Ch. Ph. 7, 172) und Riess. Wenn man einen Ueberschuss von Brom nimmt, so bilden sich auch höher gebromte Produkte, von denen man aber sehr leicht das Tribrombenzol abscheiden kann, indem man es aus Alkohol umkrystallisirt, da es darin leicht löslich ist.

Wenn überhaupt drei Gruppen den Wasserstoff des Benzols ersetzen, so erhält man dasselbe Substitutionsprodukt. Das Bibromphenol (Mayer, Annal. Ch. Ph. 7, 172) giebt mit Bromphosphor eben dasselbe Tribrombenzol, das bei 44° schmilzt. Das Dibromanilin (Griess) giebt gleichfalls Tribrombenzol (44°).

Es scheint mir, dass man ein solches Streben für eine bestimmte Lage nur dadurch erklären kann, dass die Verbindungen des Typus 1:3:4 (oder 1:2:4) in sich alle drei Reihen der Derivate einschliessen 1:2 — 1:3 und 1:4, was nicht der Fall ist bei irgend einer anderen Lage mit drei Gruppen.

302a. E. Wroblevsky: Ueber die Zersetzung einiger Diazoverbindungen durch Wasser.

Früher habe ich schon mitgetheilt (Ann. Ch. Ph. 168, 147), dass die Diazoverbindungen einiger substituirten Toluole beim Zersetzen mit Wasser nicht Oxytoluole liefern, sondern substituirte Kohlenwasserstoffe. Ich stellte Dibromanilin dar, durch Bromiren des Acetanilids, zu welchem Zwecke ich Bromwasser auf in Wasser suspendirtes Acetanilid brachte. Das Bromiren ging gut vor sich, wie auch wohl bei Remmer (Berichte ch. Ges. 7, 346), der eine gleichmässigere Wirkung des Bromes erreichte als Meyer (Ann. Ch. Ph. 166, 161). Man erhält sehr wenig Theer, obgleich 100 Grm. Acetanilid auf ein Mal verbraucht wurden. — Das feste Dibromanilin

Digitized by Google

wurde in das salpetersaure Salz verwandelt und drei Mal aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt. Ein solches Dibromanilin wurde in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt und letztere gab bei der Zerlegung mit Wasser keine Spur Phenol. Die Ausbeute ist hier dieselbe, wie wenn man die Diazoverbindung mit Alkohol zersetzt. Das mittelst Wasser erhaltene Dibrombenzol ist den Eigenschaften nach ganz identisch mit dem von Meyer und Stüber beschriebenen. — Das Dibromanilin aus dem festen Dibrombenzol giebt nur Phenol, das nicht mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. — Ich habe es bis jetzt noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können. — Ich glaube nicht, dass im ersten Falle die geringe Menge von Alkohol, die bei der Reinigung der Diazoverbindung zurückbleibt, einen Einfluss haben kann, da sonst doch wenigstens eine Spur Phenol erhalten werden müsste. — Jedenfalls will ich meine Versuche mit ganz trockenen Diazosalz wiederholen. Dasselbe erhielt ich aus gechlortem Paratoluidin. Hier bildet sich Metachlortoluol, das beim Oxydiren eine bei 153° schmelzende Säure giebt, und beim Nitriren Chlornitrotoluol vom Siedep. 249°, spec. Gew. 20° = 1.300, und selbst bei —20° nicht krystallisirt. Dies ist wahrscheinlich ein Gemisch zweier isomeren Verbindungen. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gechlortes Toluidin verlief die Reaction zufälligerweise ziemlich stürmisch und daher erhielt ich ausser Chlortoluol eine geringe Menge eines Körpers, der sehr gut krystallisirte und bei 82.5 schmolz. Dieser Körper enthält viel Stickstoff, giebt gute Salze, die aber sehr wenig Base enthalten. Ueber die Zusammensetzung dieses Körpers werde ich später berichten.

Es scheint mir, dass eine bestimmte gegenseitige Lage der substituirenden Gruppen und Elemente einen Einfluss auf die Veränderung des Ganges der Reaction hat.

Als bestes Beispiel des gegenseitigen Einflusses nicht direct verbundener Elemente kann die Nichtoxydirbarkeit der Derivate des Toluols, die der Salicylreihe angehören, dienen.

Ich glaube, dass das Schema Kekulé's nicht die Nichtoxydirbarkeit dieser Reihe erklären kann, wenn die Ansichten V. Meyer's falsch wären, weil nur nach diesen die Derivate die Structur 1 : 2 haben und die Nähe des Haloïdes an das Methyl die Oxydation verhindert. Das stimmt vollständig damit überein, dass je mehr Haloïde im Toluol sind, desto schwerer die Oxydation vor sich geht. Es wäre sehr sonderbar, wenn sich die Verbindungen oxydirten, welche die Haloïde neben einander (1, 2) oder in grösster Entfernung (1, 4) vom Methyl enthalten.

Digitized by Google

302b. E. Wroblevsky: Bemerkungen zu der Untersuchung von Hübner und Grete.

Hübner und Grete behaupten in ihrer Abhandlung (Berichte ch. Ges. 6, 801), dass man beim Einführen einer Sulfogruppe in das Metabromtoluol nur eine Säure enthält, deren Barytsalz ohne Wasser krystallisirt. Hübner und Grete fanden 20.56 pCt. Ba. Sie sagen, dass diese Zahl vollständig dem wasserfreien Salze entspricht. Mir scheint es, dass diese Zahl ganz dieselbe ist, welche ich für das Salz mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Wasser erhielt:

Wasserfreies Salz.	Mit 1 H^2O.	Mit $1\frac{1}{2}$ H^2O.
21.5 Ba.	20.90.	20.63.

Unlängst berichtete Grete (Berichte ch. Ges. 7, 795), dass er ein Molekül Wasser in diesem Salze gefunden habe. Ich hatte noch eine geringe Menge dieses Salzes und wiederholte deshalb meine Beobachtungen. Diese Salze sind durchaus nicht einander ähnlich. Grete glaubt, dass ich kein reines Metabromtoluol gehabt habe. Ich hatte 600 Grm. von demselben und 150 Grm. der Salze. — Ich krystallisirte diese Salze ziemlich lange um, und hatte gute Krystalle. Der Gegenstand wird deutlicher werden, wenn Grete die Löslichkeit des Barytsalzes besimmen wird, die wahrscheinlich zwischen derjenigen meiner α- und β-Salze liegen dürfte, was meine Annahme der Existenz zweier Salze bestätigen wird. Da das Molekül sehr gross ist, so kann man mittelst der Analyse schwer entscheiden ob $1\frac{1}{2}$ oder 1 Molekül H^2O vorhanden sind. — Grete glaubt, dass sein Bromtoluol rein ist und fand einen Siedep., der höher als 183.5° liegt (nach meinen Angaben 181—182°), aber es scheint mir, dass Grete ein Gemisch von Mono- und Dibromtoluol unter Händen hatte, wie das beim Nitriren sichtbar wird.

Beim Nitriren des Metabromtoluol fand ich zwei isomere Nitrobromtoluole, das feste schmilzt bei 55°. Das flüssige anlangend verweise weise ich auf: (Annal. Ch. Ph. 168, 147). Die schönen Krystalle jener Verbindung befinden sich in der Sammlung des technologischen Instituts und ich kann Hrn. Grete von denselben zuschicken, wenn er es wünscht. Grete erhielt Krystalle die bei 103—104° schmelzen und eine Flüssigkeit. Ich zeigte, dass das Dibromtoluol aus dem Paratoluidin eine Nitroverbindung giebt, die bei 124° schmilzt, aber ein Gemisch der Krystalle, die bei 124° und 55° schmelzen, kann sehr leicht einen Schmelzpunkt von 103—104° haben.

Der beste Beweis dafür, dass die Voraussetzung Grete's, dass das Metabromtoluol nur eine Nitroverbindung giebt, irrig ist, liegt in der Abwesenheit jeglicher Analogie mit den schönen Untersuchungen Hübner's und Petermann's, die beim Nitriren der entsprechenden Brombenzoësäure zwei Isomere erhielten. Die Schlussziehung Grete's

Digitized by Google

wundert mich um so mehr, da er sich selbst auf die Analogie mit seinen Untersuchungen bezieht.

St. Petersburg, Juni 1874.

---

303. Rörsch und Fassbender: Mittheilung.

(Eingegangen am 19. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine Mittheilung des Hrn. Selmi in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft Bd. VI. S. 141 über das Vorkommen eines alkaloïdartigen Körpers in Eingeweiden, erinnert uns an einige Beobachtungen, welche wir Ende des Jahres 1871 bei einer gerichtlich-chemischen Untersuchung zu machen Gelegenheit hatten.

Wir fanden den wie ein Alkaloïd reagirenden Körper nicht in Magen und Darm, welche Organe, wahrscheinlich in Folge eines heftig wirkenden Brechmittels — eine Spur von Antimon wurde gefunden — auffallend leer waren, wohl aber in Leber, Milz und Nieren.

Diese Organe wurden, nachdem durch eine vorhergehende Untersuchung die Abwesenheit von unorganischen Giften constatirt worden war, zur Auffindung von organischen Giften nach der von Otto modificirten Methode von Stass behandelt. Wir erhielten hierbei eine Flüssigkeit, aus welcher sowohl in saurem als alkalischem Zustand in Aether ein Körper überging, welcher sich gegen Phosphor-Molybdänsäure, Tannin, Jod, Jodkalium, Platinchlorid u. s. w. wie ein Alkaloïd verhielt. Es gelang nicht, den aus alkalischer Lösung in Aether übergegangenen Körper, durch Auflösung in absolutem Alkohol und Verdampfen der Lösung, in krystallinischem Zustande zu erhalten. Schüttelt man die ätherische Lösung derselben mit sauer gemachtem Wasser, so wird derselbe, wenigstens theilweise von letzterem aufgenommen; die helle Flüssigkeit wird nämlich, nachdem die Aetherschicht abgehoben und erstere alkalisch gemacht worden ist, einigermassen trübe; die Trübung verschwindet wieder beim Umschütteln mit Aether. Die Untersuchung des Verdampfungsrückstandes dieser ätherischen Lösung liess keinen Zweifel, dass wir es mit keinem der Alkaloïde, als: Veratrin, Strychnin, Brucin, Morphin, welche man hier vernünftiger Weise hätte erwarten können, zu thun hatten.

Auch die aus saurer Lösung in Aether übergegangene Substanz war unkrystallisirbar; die durchaus farblose wässrige Lösung liess nicht im geringsten einen bittern Geschmack erkennen. Ebenso wie eine Digitalinlösung gab dieselbe mit Phosphor-Molybdänsäure einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit grüner Farbe löste und sich durch Hinzufügung von Ammoniak, intensiv blau färbte. Das Fehlen eines jeden prononcirten Geschmackes musste indessen schon für uns überzeugend sein, dass wir es hier nicht mit Digitalin zu thun hatten;

Digitized by Google

eine Digitalinlösung nämlich, welche wir nach und nach so stark verdünnten, dass die charakteristischen Reactionen erst undeutlich wurden und zuletzt gar nicht mehr eintraten, liess noch immer den eigenthümlichen Geschmack des Digitalins erkennen.

Uns scheint es wahrscheinlich, dass der alkaloïdartige Körper aus der Leber abstammt. Ein Versuch mit einer frischen Ochsenleber, welche genau nach derselben Methode behandelt wurde, lieferte uns auch einen Körper, welcher aus saurer wie alkalischer Lösung in Aether überging und sich wie ein Alkaloïd verhielt. Auch neuerdings hat Prof. Gunning, bei Untersuchung von Leber, bei Gelegenheit der unlängst stattgefundenen Vergiftung durch Leberwurst in Middelburg, aus gesunder (gekochter) Leber einen solchen Körper erhalten.

Welcher Art dieser Körper sei, darüber wollen wir nicht entscheiden; wir haben es indessen für belangreich gehalten, auch unsere Beobachtungen zu veröffentlichen, um in Fällen von gerichtlich-chemischen Untersuchungen, bei Anwendung der Stass-Otto'schen Methode, die grösste Vorsicht anzuempfehlen.

Maastricht, im Juli 1874.

---

304. F. Hoppe-Seyler: Einfache Darstellung von Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff.

(Eingegangen am 21. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Publication[1]) habe ich einen Farbstoff beschrieben, der durch verschiedene reducirende Substanzen, am Einfachsten durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hämatin in alkoholischer Lösung gewonnen werden kann, der, trocken, eine braunrothe Farbe, im durchfallenden, und schönen goldgelbgrünen Metallglanz im auffallenden Lichte zeigt, dessen Reindarstellung jedoch mancherlei Schwierigkeiten bot und dessen Untersuchung ich deshalb damals nicht ganz zu Ende führen konnte. Ich habe die Spectralerscheinungen bereits beschrieben, welche dieser Körper in Lösung zeigte. Da ich bereits damals die Vermuthung hegte, dass dieses Reductionsprodukt des Hämatins mit dem Farbstoff identisch sein möchte, welchen Jaffe[2]) unter dem Namen Urobilin hinsichtlich einiger seiner Eigenschaften beschrieben, und den R. Maly[3]) dann künstlich aus Bilirubin durch Einwirkung von Natriumamalgam gewonnen und näher untersucht hat, so habe ich die Untersuchung dieses Reductionspro-

[1]) Med. chem. Untersuchungen Heft 4, 1871. Tübingen. S. 586.
[2]) Virchow, Arch. f. path. Anat. Bd. 47, S. 405.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 161, S. 368 und Bd. 163, S. 77.

Digitized by Google

ductes von Neuem aufgenommen und durch Vergleichung des Verhaltens desselben gegen Lösungsmittel, Metallsalze und hinsichtlich des optischen Verhaltens, einerseits mit Urobilinlösungen aus dem Harne, andererseits mit einer Probe dieser Farbstoffs, die aus Gallenfarbstoff gewonnen ist und die ich der grossen Freundlichkeit von Hrn. Professor R. Maly in Innsbruck verdanke, sowie endlich mit den von Hrn. Dr. Kistiakowsky in meinem Laboratorium aus Bilirubin durch Einwirkung von Natriumamalgam, oder von Zinn und Salzsäure gewonnenen Präparate, die Ueberzeugung gewonnen, dass das Urobilin von Jaffe, oder Hydrobilirubin von Maly mit meinem Reductionsprodukte des Hämatin identisch sind. Da man nun bei Behandlung von unzersetztem Hämoglobin mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung denselben Farbstoff mit Leichtigkeit erhält, so ergiebt sich, dass der Farbstoff normaler Fäcalstoffe und des Harnes als ein durch Reduction verändertes Spaltungsprodukt des Blutfarbstoffs aufgefasst werden darf, dass die Gallenfarbstoffe Bilirubin und Biliverdin Zwischenstufen dieser Umwandlung darstellen, oder wenigstens zum Blutfarbstoff in so naher Beziehung stehen, wie es durch die in meinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten von W. Kühne, Herrmann, mir und v. Tarchanoff schon höchst wahrscheinlich geworden war.

Ich habe die Untersuchung dieses Farbstoffs noch nicht beendet und werde voraussichtlich längere Zeit hierzu nöthig haben, da sich sehr wichtige physiologische Fragen hierbei darbieten, deren Beantwortung sich eng anschliessen lässt. Man kann z. B. jetzt eine Uebersicht gewinnen, wie gross unter normalen oder irgend welchen pathologischen Verhältnissen der Zerfall von Blutfarbstoff oder von rothen Blutkörperchen in bestimmter Zeit ist; andere wichtige Fragen, besonders über die chemische Constistution und Eigenschaft des Urobilin und des Hämatin werde ich gleichfalls zu verfolgen suchen.

Wie schon Jaffe angedeutet hat, ist das Urobilin nicht der Farbstoff des normalen Harns, wird aber leicht aus demselben gewonnen und zwar, wie es scheint, wieder durch eine Reduction. Indem ich weitere Untersuchungen ausführe, scheint mir der Gegenstand physiologisch von zu grosser Wichtigkeit, als dass ich irgend einen Vorbehalt machen dürfte, und möchte im Gegentheil alle diejenigen, welche für denselben sich interessiren, auffordern, ihm ihre Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Digitized by Google

305. Oscar Brefeld: Bemerkungen zu der Mittheilung von M. Traube: Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien.

(Eingegangen am 26. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Eine kurze Mittheilung von M. Traube, welche am 22. Juni in der chemischen Gesellschaft in Berlin von A. W. Hofmann gelesen ist, giebt mir, weil ich darin angegriffen werde, die Veranlassung zu einer kurzen Entgegnung.

Als ein nebensächliches Ergebniss meiner seither publicirten Untersuchungen [1]) über die Alkoholgährung habe ich mitgetheilt, dass die Hefe ohne freien Sauerstoff nicht wachsen und sich vermehren kann. Dieser Punkt ist eine Frage für sich, welche für die Gährung von keiner Bedeutung ist, wie Traube (in seiner Bemerkung [2]) S. 873, Alinea 1) selbst ganz richtig hervorhebt. Die hieraus abgeleitete Consequenz, dass dieser Theil meiner Untersuchungen für eine Einsicht in die Technik der Gährung nicht von Werth ist, ist also ganz selbstverständlich; die allgemeine Ausdrucksweise Traube's aber, welche auf meine Untersuchungen im Allgemeinen bezogen werden kann, ist ein unrichtiger Cirkelschluss, der auf einer Vermischung ganz verschiedener Dinge beruht. Niemand kann bestreiten, dass durch meine Untersuchungen zuerst die Beziehungen der Gährungserscheinungen zum Leben und zur Entwickelung der Hefe klar, und wissenschaftlich unanfechtbar, festgestellt und die entgegengesetzte, seither geltende Ansicht Pasteur's, wonach die Gährung an die Vermehrung der Hefe direct gebunden sein sollte, als unrichtig widerlegt wurde, ebensowenig kann bestritten werden, dass durch meine Untersuchungen zuerst die richtige Erkenntniss in die Einzelheiten des seither rein empirischen Betriebes der Gährungstechnik gebracht ist. Ich muss desshalb die betreffende Bemerkung Traube's als eine unrichtige bezeichnen, weil sie der Wahrheit nicht entspricht und zu einem speciellen Punkte in Beziehung gebracht ist, welcher ganz ausser Zusammenhang damit steht.

Gehen wir nun zu dem fraglichen Punkte über. Traube leitet aus einigen seiner Versuche ab, dass die Hefe wachsen und sich vermehren kann ohne freien Sauerstoff. Diese seine Angabe stimmt

---

[1]) Untersuchungen über Alkoholgährung. Vorläufige Mittheilungen aus den Abhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft in Würzburg 1873, ferner Untersuchungen über Gährung, ausführlich mitgetheilt in den Jahrbüchern für Landwirthschaft des Königl. Landes-Oekonomie-Collegiums in Berlin. Jahrgang III, I. Heft 1874.

[2]) Traube sagt: Man wird unter diesen Umständen der Meinung Brefelds nicht beipflichten können „dass seine Untersuchungen erst möglich machen die Technik der Gährung aus den Windeln der Empirie zu befreien und in rationelle Bahnen zu leiten."

Digitized by Google

nicht überein mit dem, was ich gefunden und erschöpfend dargethan habe, dass nämlich eine Vermehrung der Hefe ohne freien Sauerstoff unmöglich ist. Dies ist eine für alle lebende Wesen ausnahmslos ausgemachte und ganz selbstverständliche Sache, welche keiner Prüfung bedarf, welche von mir nur desshalb einer speciellen Untersuchung unterzogen wurde, weil — wunderbar genug! ein Chemiker — Pasteur nämlich — auf die Idee gekommen ist, dass ein lebender Organismus, die Hefe, im Gegensatze zur ganzen lebenden Natur die Fähigkeit besitzen sollte, von gebundenem Sauerstoff zu leben und zu wachsen, und weil dieser Chemiker darauf eine Gährungstheorie gründete, die allgemein als richtig angenommen wurde. Nur darum, weil dies der Fall war, bedurfte die Angabe Pasteur's einer gründlichen Widerlegung. Meine Untersuchungen ergaben, was vorherzusehen war, dass Pasteur's Annahme unrichtig ist, dass die Hefe nicht wachsen kann, wenn sie keinen freien Sauerstoff hat, ebensowenig wie es irgend ein lebendes Wesen auf der Erde kann; sie ergaben folgerichtig weiter, dass auch die Gährungstheorie Pasteur's unrichtig ist. Traube nimmt auf Grund seiner Versuche die Idee Pasteur's von Neuem auf, aber nach ihm soll die Hefe nicht von Zucker, sondern von Eiweissstoffen ohne freien Sauerstoff leben und sich vermehren. Traube's Befunde veranlassen ihn, meine Angaben als unrichtig zu bezeichnen, weil sie mit den seinigen nicht übereinstimmen. Wie er zu dieser Behauptung kommt, ist vollkommen unverständlich.

Traube sagt in seinen Schlussergebnissen erstens:

1) „Hefekeime entwickeln sich ohne freien Sauerstoff selbst in den ihrer Entwickelung günstigsten Medien nicht.

2) „Dagegen vermag sich entwickelte Hefe, wie Pasteur behauptet, (die entgegengesetzte Behauptung Brefeld's ist unrichtig) auch ohne Anwesenheit jeder Spur von freiem Sauerstoff in geeigneten Medien zu vermehren."

Da Hefekeime und entwickelte Hefe ein und dasselbe sind, nämlich einfache Hefezellen, da weiter zwischen „Entwickeln" und „Vermehren" physiologisch kein prinzipieller Unterschied besteht, so folgt hieraus, dass Traube in 2 gerade das Gegentheil von dem behauptet, was er in 1 angiebt. Da weiter von 2 entgegengesetzten Behauptungen im besten Falle doch nur eine richtig sein kann (wenn sie nicht eben beide falsch sind), so folgt weiter, dass die Behauptungen Traube's nothwendig unrichtig sein müssen oder, um mich in der von Traube beliebten Wendung gegen mich[1]) (Seite 872 unten) auszudrücken:

[1]) Die Behauptung Traube's von meinem Cirkelschlusse, dass ich angenommen habe, die Kohlensäure enthielte Sauerstoff, weil die Hefe wächst, ist eine Fiction;

Digitized by Google

Statt aus seinen ersten Versuchen richtig zu schliessen, dass die Hefe ohne freien Sauerstoff nicht wachsen kann, begeht er den seltsamen Cirkelschluss und schliesst aus weiteren Versuchen das Gegentheil, dass sie sich doch vermehren kann, ohne Mitwirkung von freiem Sauerstoff.

Für die weitere Aufklärung der Erkenntniss der Gährungserscheinung bleibt der Standpunkt genau derselbe, wie er vorher war: wir wissen, dass die Gährung nicht direct mit der Entwickelung und Vermehrung der Hefe zusammenhängt; meine ersten Publicationen haben dies erschöpfend dargethan. Eine Erklärung der Erscheinung zu dem Leben und seinen Functionen ist damit nicht gegeben, der eigentlich physiologische Standpunkt noch unberührt; in Beziehung auf ihn verweise ich auf meine im Drucke befindlichen Publicationen, die ich am 13. Juni bereits der medicinisch-physikalischen Gesellschaft in Würzburg nach einem dort gehaltenen Vortrage übergeben habe. In diesen wird die pflanzenphysiologische Seite der Gährungsfrage zum Abschluss gebracht. Erst wenn dies geschehen, tritt die chemische Seite der Frage in den Vordergrund, die ausser dem Bereiche der Pflanzenphysiologie liegt. Dass alle Vorgänge im lebenden Organismus chemische sind, ist selbstverständlich, auch die Gährung. Die Zersetzung des Zuckers durch Gährung ist gerade ebenso ein chemischer Vorgang, wie die Bildung des Zuckers (resp. der Stärke) aus den Elementen der Kohlensäure und Wasser, woraus alle organische Substanz ihren Ursprung nimmt. Die Pflanzenphysiologie hat die Aufgabe, die Vorgänge mit dem Leben und seinen Functionen in Einklang zu bringen, aber es bleibt Aufgabe der Chemie, den Vorgang im Engeren, die Art des Aufbaues aus den ursprünglichen Elementen und deren weitere Zerlegung zu verfolgen. An dieser Stelle lösen sich zwei wissenschaftliche Gebiete — Physiologie und Chemie — einander ab und ebenso zwecklos wie es sein würde, wenn sich der Physiologe in den rein chemischen Theil einmischt, ganz ebenso zwecklos ist es, wenn sich Chemiker mit physiologischen Fragen befassen.

Würzburg, pflanzenphysiologisches Laborat., den 18. Juli 1874.

---

ich habe den Sauerstoff in der Kohlensäure direct nachgewiesen. Ebenso wenig habe ich an irgend einer Stelle angegeben, dass Hefe in Wasser vertheilt den freien Sauerstoff anziehen soll, dies thut nur wachsende Hefe in Nährlösung.

Digitized by Google

306. A. Michaelis und C. Mathias: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Vierte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Phosphenylsäure und Derivate.

Die Phosphenylsäure oder Phenylphosphinsäure $C_6H_5PO(OH)_2$ entsteht, wie schon früher[1]) angegeben, durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid durch Wasser. Man stellt sie am besten dar, indem man Tetrachlorid in kleinen Antheilen in Wasser einträgt, dann zur vollständigen Zersetzung des erst gebildeten Oxychlorides eine Zeit lang erwärmt und filtrirt:

$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2HCl$$
$$C_6H_5POCl_2 + 2H_2O = C_6H_5PO(OH)_2 + 2HCl.$$

War das angewandte Phosphenylchlorid durch wiederholte Destillation nicht vollständig gereinigt, so bleibt hierbei eine geringe Menge eines in Wasser nicht löslichen und in diesem untersinkenden Oels zurück, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt ist.

Nach dem Eindampfen des Filtrats im Wasserbade krystallisirt dann die Phosphenylsäure in farblosen, schiefrhombischen Blättchen von Glasglanz aus. Verdampft man dagegen im Wasserbade zur Verflüchtigung der Salzsäure zur Trockne und nimmt dann mit Wasser auf, so muss man bis zum Eintreten der Krystallisation bei weitem stärker eindampfen, und es erstarrt dann alles zu einem Brei verfilzter kleiner Blättchen, welche viel Mutterlauge einschliessen. Die Phosphenylsäure krystallisirt also aus salzsäurehaltigem Wasser bei weitem leichter als aus reinem. 100 Gew. Th. Wasser lösen bei 15° 23.5 Gew. Th. $C_6H_5PO_3H_2$. Auch in Alkohol ist sie leicht löslich.

Die Phosphenylsäure schmilzt bei 18° zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Beim schnellen Erhitzen auf etwa 250° zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5PO(OH)_2 = PO_2OH + C_6H_6.$$

Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zerfallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser. Bei dieser verbindet sich ein Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom zu Wasser, und es bleibt Metaphosphorsäure; bei der Phosphenylsäure verbindet sich die Gruppe C_6H_5, welche das Hydroxyl ersetzt, mit einem Wasserstoffatom zu Benzol, und es hinterbleibt ebenfalls Metaphosphorsäure. Die Phosphenylsäure zeigt also ein gleiches Zerfallen

[1]) Diese Berichte VI, S. 818.

Digitized by Google

wie die aromatischen Carboxylsäuren, welche bekanntlich in Benzol und Kohlensäure zerfallen:

$$C_6 H_5 CO . OH = C_6 H_6 + CO_2.$$

Bei langsamem Erhitzen der Phosphenylsäure über den Schmelzpunkt entweicht Wasser, indem sich condensirte Phosphenylsäuren bilden. Bei 200° verlieren 2 Mol. $C_6 H_5 PO_3 H_2$ ein Mol. $H_2 O$, bei 210° 3 Mol. der Säure 2 Mol. $H_2 O$ unter Bildung von Di- und Triphosphenylsäure:

$$2C_6 H_5 PO_3 H_2 - H_2 O = \begin{matrix} C_6 H_5 PO \begin{cases} OH \\ O \end{cases} \\ C_6 H_5 PO \begin{cases} \\ OH \end{cases} \end{matrix}$$

$$3C_6 H_5 PO_3 H_2 - 2H_2 O = \begin{matrix} C_6 H_5 PO \begin{cases} OH \\ O \end{cases} \\ C_6 H_5 PO \begin{cases} \\ O \end{cases} \\ C_6 H_5 PO \begin{cases} \\ OH. \end{cases} \end{matrix}$$

Bei höherer Temperatur entweicht Benzol unter Schwärzung der Masse und Bildung von Metaphosphorsäure. Die Di- oder Pyrophosphenylsäure bildet eine farblose glasige Masse von zäher Beschaffenheit, so dass sie sich zu langen Fäden ausziehen lässt. Sie wird an feuchter Luft unter Wasseraufnahme trüb, porcellanartig, indem sie wieder in Phosphenylsäure übergeht. Sie ist nicht als solche in wässriger Lösung beständig, sondern bildet sofort wieder Phosphenylsäure. Ganz gleich verhält sich die Triphosphenylsäure.

Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch Silberlösung, dagegen entstehen auf Zusatz von wenig Ammoniak sofort weisse Niederschläge der entsprechenden Salze. Auch auf Zusatz von essigsauerem Natron zu der mit Silbernitrat versetzten Lösung von Phosphenylsäure fällt weisses Silberphosphenylat. Von Salzen wurden näher untersucht:

Neutrales phosphenylsaures Kali $C_6 H_5 PO_3 K_2$, lässt sich nicht krystallisirt erhalten; es hinterbleibt beim Verdampfen der mit Kali neutralisirten Phosphenylsäurelösung über Schwefelsäure als amorphe, in Wasser äusserst leicht lösliche Masse. Es wird nicht durch Alkohol gefällt.

Das saure Salz $C_6 H_5 PO_3 KH$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als krystallinisches Pulver gefällt.

Neutrales phosphenylsaures Natron $C_6 H_5 PO_3 Na_2 + 12 H_2 O$ krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung über Schwefelsäure, ähnlich wie das gleich zusammengesetzte Salz der

Digitized by Google

Phosphorsäure, in prismatischen, leicht verwitternden Krystallen. Das saure Salz krystallisirt schwieriger in ähnlichen Formen. Die Krystalle verwittern ebenfalls leicht.

Phosphenylsaurer Kalk $C_6H_5PO_3Ca + 2H_2O$ fällt beim Neutralisiren der Phosphenylsäure mit Kalkwasser als weisser, amorpher, sehr schaumiger Niederschlag aus. Das Salz löst sich schwer, aber vollständig in Essigsäure. Beim Verdampfen dieser Lösung scheidet sich saurer phosphenylsaurer Kalk $(C_6H_5PO_3)_2H_2Ca$ (wasserfrei) in sehr schönen glänzenden Blättchen aus. Dieses Salz bildet sich auch beim Neutralisiren einer Phosphenylsäurelösung mit kohlensaurem Kalk.

Saurer phosphenylsaurer Strontian $(C_6H_5PO_3)_2H_2Sr + H_2O$, bildet sich durch Neutralisation von Phosphenylsäure mit kohlensaurem Strontian und Auswaschen des Niederschlages mit Essigsäure, oder durch Fällung von einer mit Essigsäure versetzten Lösung von phosphenylsaurem Natron mit Chlorstrontium, besonders beim Erwärmen. Es ist dem Kalksalz ähnlich.

Phosphenylsaures Zink $C_6H_5PO_3Zn + H_2O$. Weisses in Essigsäure unlösliches, in Mineralsäuren leicht lösliches Pulver.

Phosphenylsaures Kupfer $C_6H_5PO_3Cu$. Grünlich-weisses, in Essigsäure nicht, in Mineralsäuren leicht lösliches Pulver.

Phosphenylsaures Silber $C_6H_5PO_3Ag_2$. Leichtes weisses Pulver. Entsteht, wenn man zu Phosphenylsäurelösung Silbernitrat setzt und vorsichtig Ammoniak hinzufügt. Es ist in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich, vom Licht wird es nicht verändert.

Phosphenylsaures Eisen $(C_6H_5PO_3)_3Fe_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Fällen von phosphenylsaurem Natron mit Eisenchlorid als weissgelber Niederschlag. Löst sich leicht in Salzsäure, beim Kochen der Lösung entsteht aber wieder ein Niederschlag.

Aethylphosphenylsäure $C_6H_5PO.OH.OC_2H_5$, bildet sich, wenn man Phosphenyltetrachlorid in absoluten Alkohol einträgt und dann zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt über Kalk verdampfen lässt. Dieser Aether ist eine dicke ölige Flüssigkeit, von schwachem obstähnlichem Geruch, welche selbst bei längerm Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirt. Er ist nicht flüchtig und wird von Wasser, in welchem er zuerst untersinkt, schnell in Alkohol und Phosphenylsäure übergeführt.

Aethylphosphenylsaures Silber $C_6H_5POAgOC_2H_5$. Scheidet sich aus der Lösung des sauren Aethers in Alkohol auf Zusatz einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat als gelb-weisser Niederschlag ab. Es schwärzt sich sehr am Licht und zerfällt mit Wasser in Phosphenylsäure und phosphenylsaures Silber, in Ammoniak oder in Salpetersäure löst es sich leicht, aber nicht unzersetzt auf.

Digitized by Google

Der neutrale Aether und die Amide werden später beschrieben werden.

Zum Schlusse führen wir noch die Reactionen an, welche eine Lösung von neutralem phosphorsaurem Natron mit verschiedenen Salzen geben.

Chlorcalcium giebt einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Chlorstrontium giebt einen weissen krystallischen Niederschlag.

Chlorbaryum giebt einen weissen Niederschlag, der beim Erwärmen mit Essigsäure schön krystallinisch wird.

Manganchlorür giebt einen dicken weissen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht verändert. Er verschwindet nicht durch Essigsäure, löst sich aber leicht in Salzsäure.

Zinksulfat. Es entsteht ein voluminöser weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure.

Alaun giebt einen weissen, in Natronlauge leicht löslichen Niederschlag, der aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt wird und im Ueberschuss der Essigsäure sich nicht löset.

Chromalaun giebt einen grünlichen, beim Schütteln mit Wasser stark flimmernden Niederschlag (ähnlich wie chromsaures Blei beim Schütteln mit Essigsäure).

Essigsaures Blei giebt einen weissen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt eine geringe weisse Trübung. Beim Erwärmen scheidet sich ein schweres braunes Pulver ab.

Quecksilberoxydulnitrat giebt sofort einen dicken, schwach gelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen schwärzt.

Zinnchlorid giebt einen weissen, pulvrigen Niederschlag, der sich in Säuren und in Natronlauge leicht löst.

---

307. A. Michaelis und G. Wagner: Zur Constitution des Schwefligsäure-Aethyläthers.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich nehmen viele Chemiker, gestützt auf auf die Strecker'sche Reaction, für die schweflige Säure die Constitution $H.SO_2.OH$ an. Da nach dieser Formel die beiden Wasserstoffatome eine verschiedene Stellung im Molekül haben, so müssen von allen Derivaten, in welchen eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder durch eine Atomgruppe ersetzt ist, zwei Isomere existiren,

Digitized by Google

während, wenn beide Wasserstoffatome durch dasselbe Element oder Radical vertreten sind, nur eine Verbindung möglich ist. Es darf daher auch nur ein Aethyläther $C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5$ existiren. Man kennt nun zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, den bei 161° siedenden Schwefligsäure-Aethyläther und den bei 207° siedendenden Aethyläther der Aethylsulfonsäure. Da letzterem, seiner Darstellung aus Natriumäthylat und Aethylsulfonchlorid nach, jedenfalls die Formel $C_2 H_5 SO_2 OC_2 H_5$ zukömmt, und hierzu kein isomerer Aether der Aethylsulfonsäure möglich ist, so bleibt für ersteren nur die Constitutionsformel $SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ OC_2 H_5 \end{matrix}$ übrig, d. i. die eines Aethers, welchem die normale Säure $SO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ entsprechen würde. Wir haben nun zunächst durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefligsäure-Aethyläther die Constitution desselben weiter bestätigt.

Ein Mol. des nach der Vorschrift von Warlitz[1]) aus Chlorschwefel und Alkohol dargestellten Aethers, liessen wir zu 2 Mol. Phosphorsuperchlorid, welches in einer mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte enthalten war, hinzufliessen. Unter nicht sehr starker Erwärmung entwichen Ströme von Chloräthyl, indem die Masse sich zugleich verflüssigte; zuletzt wurde die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt. Beim Erkalten der erhaltenen klaren Flüssigkeit krystallisirte eine grosse Menge unverändertes Pentachlorid aus; die abgegossene Flüssigkeit lieferte bei der fractionirten Destillation bei 110° siedendes Phosphoroxychlorid und eine zwischen 120 und 125° siedende Verbindung, welche sich jedoch nicht ganz vollständig von Phosphoroxychlorid befreien liess. Niedriger wie 110° siedendes hatte sich nicht gebildet. Die Analyse des zwischen 120 und 125° siedenden Antheils liess keinen Zweifel übrig, dass dieselbe aus dem Chlorid des Schwefligsäure-Aethyläthers $SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ Cl. \end{matrix}$ oder Aethoxyl-Thionylchlorür bestand. Die Einwirkung war also nach der Gleichung verlaufen:

$$SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ OC_2 H_5 \end{matrix} + P Cl_5 = SO \begin{matrix} OC_2 H_5 \\ Cl \end{matrix} + P Cl_3 O + C_2 H_5 Cl.$$

Das Aethoxyl-Thionylchlorür ist eine farblose Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 122° übergeht. Es ist isomer mit dem Chloride der Aethylsulfonsäure $C_2 H_5 SO_2 . Cl$, welches bei 171° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich leicht in Salzsäure, Alkohol und schweflige Säure:

$$SO \begin{matrix} O C_2 H_5 \\ Cl \end{matrix} + H_2 O = SO_2 + C_2 H_5 OH + H Cl.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 143, 72.

Digitized by Google

Das Chlorid bildet sich auch, obgleich nur in keinen Mengen, wenn man Alkohol mit schwefliger Säure sättigt und dann im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Es wird merkwürdigerweise von Phosphorsuperchlorid bei der Temperatur der siedenden Flüssigkeit nicht angegriffen; erhitzt man jedoch damit im zugeschmolzenen Glasrohr auf 180°, so bildet sich Phosphoroxychlorid und Thionylchlorür:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix} + PCl_5 = SOCl_2 + PCl_3O + C_2H_5Cl.$$

Da sich nach Carius aus Thionylchlorür und Alkohol Schwefligsäure-Aethyläther bildet (was wir aus eigener Erfahrung durchaus bestätigen können) und in diesem beide Aethoxylgruppen nach einander durch Chlor ersetzt werden können, so dass sich Thionylchlorür rückwärts wieder bildet, so ist es unzweifelhaft, dass dieser Aether die Constitution $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt.

Durch Einwirkung von Kalilauge in der Kälte auf diese Verbindung entsteht, wie Warlitz[1]) gezeigt, ein Salz $SO_3C_2H_5K$, welchem gewöhnlich die Coustitution $KSO_2.OC_2H_5$ zugeschrieben wird. Es scheint aber viel wahrscheinlicher, dass das Kali einfache Umsetzung bewirkt, so dass der Verbindung die Formel $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix}$ zukommen würde:

$$SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + KOH = SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Der eine von uns wird das Warlitz'sche Salz eingehend untersuchen lassen um die Constitution desselben endgültig festzustellen

Es sei noch angeführt, dass man durch Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber nicht $SO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ sondern die isomere Verbindung $C_2H_5SO_2O.C_2H_5$ erhält.

Karlsruhe, im Juli 1874.

---

308. A. Michaelis und O. Schumann: Zur Constitution der Bleikammerkrystalle.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 23. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vielfach werden die Bleikammerkrystalle als die Nitroverbindung der Schwefelsäure $SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$ betrachtet, ohne dass diese Ansicht jedoch durch directe Versuche begründet wurde. Wir haben einige dahin zielende Versuche angestellt, indem wir zunächst Phosphorsuperchlorid

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

auf die Verbindung einwirken liessen. Wenn derselben obige Constitution zukam, so war es wahrscheinlich, dass die Einwirkung nach der Gleichung:

$$SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + PCl_5 = SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + NOCl + POCl_3$$

verlief. Zu 40 Grm. Bleikammerkrystallen (durch Einwirkung von schwefliger Säure auf concentrirte Salpetersäure erhalten), welche sich in einer mit umgekehrtem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte befanden, wurden allmälig 68 Grm. PCl_5 hinzugefügt. Es fand sogleich Einwirkung unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und Entwicklung von rothen Dämpfen statt, welche letztere in einem durch Eis und Kochsalz abgekühlten Glasrohre condensirt wurden. Zuletzt wurde die Retorte erwärmt, bis sich alles verflüssigt hatte, und dann das Einwirkungsprodukt fractionirt destillirt. Es ging zuerst Phosphoroxychlorid über, dann Sulfurylhydroxylchlorid $SO_2OH.Cl$, zuletzt eine sehr hoch (gegen 360°) siedende Substanz, welche beim Erkalten krystallisirte und sich allen Reactionen nach als das Anhydrid der Bleikammerkrystalle $S_2O_5(NO_2)_2$ ergab. In der Retorte blieb etwas Metaphosphorsäure zurück. In dem durch Kältemischung gekühlten Glasrohr hatte sich eine dunkelrothe, bei gewöhnlicher Temperatur leicht verdampfende Flüssigkeit angesammelt, welche mit Wasser Salzsäure und salpetrige Säure bildete, mithin aus Nitroxylchlorid NOCl bestand. Die gebildete Menge Hydroxylchlorid ergab sich zu 32 Grm., während sich nach obiger Gleichung 34 Grm. berechnen. Es wird also die Nitrosulfonsäure (welches eigentlich der richtige Name für Bleikammerkrystalle ist) der Hauptsache nach durch PCl_5 gemäss obiger Gleichung in die entsprechende Chlorsulfonsäure übergeführt. Die gebildete Metaphosphorsäure und das Nitrosulfonsäureanhydrid konnten in Folge secundärer Reaction durch Einwirkung eines Theiles des Phosphoroxychlorides auf die Bleikammerkrystalle entstanden sein. Ein directer Versuch zeigte jedoch, dass Phosphoroxychlorid in der Kälte nicht darauf einwirkte und auch beim Erwärmen grösstentheils unverändert überging, so dass nur von der Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf die Zersetzungsprodukte der Bleikammerkrystalle durch die Wärme die Rede sein konnte. Wir untersuchten daher zunächst das Verhalten der Bleikammerkrystalle beim Erwärmen; dieselben zersetzen sich hierbei bekanntlich; aber wie diese Zersetzung erfolgt, ist nicht näher bekannt. Es entwickeln sich schon bei 30° rothe Dämpfe und es hinterbleibt eine dicke ölige Flüssigkeit, welche beim Zusatz von Wasser lebhaft rothe Dämpfe entwickelt. Es schien uns das wahrscheinlichste, dass beim Erwärmen zuerst einfache Anhydridbildung unter Wasseraustritt stattfände:

$$2\,SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} = S_2O_5(NO_2)_2 + H_2O.$$

Digitized by Google

und dass dann das gebildete Wasser zur Entwicklung der rothen Dämpfe unter Zersetzung zweier weiterer Moleküle Veranlassung böte:

$$2\,SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} + H_2O = 2\,SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + N_2O_3.$$

Um dies zu entscheiden, wurden 17.2 Grm. Bleikammerkrystalle so lange erhitzt, bis keine rothen Dämpfe mehr entwichen. Der Gewichtsverlust betrug 2.4 Grm., während sich nach obiger Gleichung 2.6 Grm. berechnen. Um in dem dickflüssigen Rückstand die Schwefelsäure von dem vermuthlich darin enthaltenen Nitrosulfonsäureanhydrid zu trennen, war es nothwendig, die Schwefelsäure in eine leichter siedende Verbindung überzuführen, da beide ungefähr gleich hoch sieden. Es konnte dies durch Phosphoroxychlorid geschehen, indem dadurch die Schwefelsäure in bei 157° siedendes Hydroxylchlorid übergeführt wird.

$$2\,SO_4H_2 + POCl_3 = 2\,SO_3HCl + PO_3H + HCl.$$

Nach der angenommenen Zersetzung musste der betreffende Rückstand aus 8 Grm. $S_2O_5(NO_2)_2$ und 6.6 Grm. H_2SO_4 bestehen; es wurden daher 5.2 Grm. $POCl_3$ zugesetzt, zuerst einige Zeit am umgekehrten Kühler erhitzt und dann destillirt. Es ging nun in der That Hydroxylchlorid über; nachdem dies durch Erhitzen bis über 200° (bei welcher Temperatur fast nichts mehr überging) vollständig entfernt war, wog der Rückstand 11.2 Grm. Es wurde nun stärker erhitzt, wodurch beim Erkalten sofort krystallisirendes Nitrosulfonsäureanhydrid überging. Es hinterblieben 2.4 Grm. Metaphosphorsäure (aus 5.2 Grm. $POCl_3$ berechnen sich 2.6 Grm.), so dass 11.2 — 2.4 = 8.8 Grm. des Anhydrides gebildet sein mussten. In dem Rückstande von 14.8 Grm. waren demnach 14.8 + 2.4 — 11.2 = 6.0 Grm. H_2SO_4 enthalten gewesen.

	Berechnet.	Gefunden.
N_2O_3	2.6	2.4
H_2SO_4	6.6	6.0
$S_2O_5(NO_2)_2$	8.0	8.8
	17.2	17.2.

Die Zersetzung der Bleikammerkrystalle durch Erwärmen ist dadurch vollständig aufgeklärt, sie erfolgt in zwei oben angegebenen Phasen, woraus sich die Zersetzungsgleichung ergiebt:

$$4\,SO_2\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix} = 2\,SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + S_2O_5(NO_2)_2 + N_2O_3.$$

Wir wollen hiermit nicht behaupten, dass die entweichenden rothen Dämpfe aus reiner salpetriger Säure bestehen, sondern es wird im Gegentheil ein Theil derselben wohl immer in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfallen, indem:

$$N_2O_3 = NO + NO_2.$$

Digitized by Google

Dadurch ist auch die Nebenreaction bei der Einwirkung des Phosphorsuperchlorides auf die Nitrosulfonsäure aufgeklärt: durch die eintretende Erwärmung zerfällt ein Theil derselben unter Bildung von Schwefelsäure und Nitrosulfonsäureanhydrid und aus ersterer und gebildetem Phosphoroxychlorid bildet sich dann Metaphosphorsäure und Hydroxylchlorid.

Das Nitrosulfonsäureanhydrid[1]), welches leicht durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefelsäureanhydrid erhalten wird, ist eine sehr schöne, gegen 360° unzersetzt destillirbare Substanz, welche zu weiteren Untersuchungen, die wir auszuführen gedenken, einladet.

Karlsruhe, im Juli 1874.

---

309. C. Bischoff: Ueber die Verbindungen der Urethane mit den Aldehyden.

(Zweite Mittheilung.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Die Fortsetzung[2]) der Untersuchung über die Körper, welche durch die Vereinigung der Aldehyde mit den Carbaminsäureäthern, den Urethanen, unter Wasseraustritt entstehen, hat in der That ergeben, dass die Fähigkeit dieser Körperklassen, sich zu vereinigen, eine allgemeine ist. Die Bildung geschieht jederzeit so, dass ein Mol. Aldehyd mit zwei Mol. Urethan unter Austritt eines Mol. Wassers den neuen Körper liefert. Die Entstehung erfolgt zwar nicht bei allen Aldehyden und Urethanen in gleich schneller und glatter Weise; es gelang auch bei einem Aldehyd, der salicyligen Säure, bis jetzt nicht, die gesuchte Verbindung in charakteristischer, zur Analyse geeigneter Form zu erhalten. Um so glatter verlief die Reaction bei den verschiedenartigsten anderen Aldehyden, die in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden; so zunächst, um die Beobachtungen in der aromatischen Reihe zu vervollständigen, wurde Zimmtöl, Cuminol, anisylige Säure neben der salicyligen Säure angewendet, welche drei ersteren die gesuchten Körper ergaben. Furfurol liefert eine sehr schöne Verbindung. Wie schon angedeutet, ist die Entstehung dieser Körper nicht allein auf das Aethylurethan beschränkt, auch die andern Carbaminsäureäther liefern mit mehr oder weniger Leichtigkeit die eigenthümlichen Condensationsprodukte, und zwar entstanden dieselben um so leichter, je leichter die angewendeten Carbaminsäureäther in Wasser löslich waren. So waren im Allgemeinen die Reactionen des

---

[1]) Vgl. Gmelin, Handbuch, VI. Aufl. I., 2. Abth., S. 587.
[2]) Diese Ber. VII, S. 628.

Digitized by Google

Aethylurethans schnelle, zum Theil sogar momentane. Das Methylurethan, das bei der zu seiner Darstellung angewandten Methode — Einwirkung des Chlorcyans auf wasserhaltigen Holzgeist — leider in zu geringer Menge erhalten wurde, um umfangreichere Versuche anstellen zu können, schloss sich dem Aethylurethan an. Das Propylurethan, das in seinen Eigenschaften dem Aethylurethan nahe steht, wenn es auch nicht, wie Cahours angiebt, in Wasser leicht löslich genannt werden kann, liefert die Körper schön, aber nicht in der Leichtigkeit wie der Aethyläther. Endlich das Amylurethan, mit welchem einige Versuche vorgenommen wurden, lässt die Verbindungen nur schwierig entstehen. Den Carbaminsäureäthern schliesst sich das Xanthogenamid, der Aether der Sulfocarbaminsäure, an, so dass man für diese Klasse von Körpern wohl die Reaction allgemein nennen darf. Die genaueren Thatsachen der einzelnen Versuche waren die folgenden:

Zimmtaldehyd und Aethylurethan.

Das Cassiaöl des Handels wurde ohne weitere Reinigung mit Aethylurethan zusammengebracht. In der Kälte löst sich letzteres sehr langsam auf, beim Erwärmen zerfliesst es, und auf Zusatz einer geringen Menge Salzsäure verdickt sich das Gemenge allmälig unter Ausscheidung äusserst feiner mikroskopischer Krystallnadeln, welche die neue Verbindung darstellen. Ist zuviel Salzsäure hinzugesetzt worden, so wird das erhärtete Rohprodukt bald wieder flüssig und löst sich schliesslich wieder in seine Componenten auf, zum Zeichen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung. Man muss daher durch Waschen mit Wasser zunächst aus der erstarrten Masse die Säure entfernen; und da der Körper in kaltem Aether fast unlöslich ist, lassen sich durch Auswaschen mit diesem die übrigen Produkte fortschaffen, die neben dem Aldehyd im Zimmtöl enthalten sind. Die Analyse ergab die Formel, die sich der Analogie nach erwarten liess:

$$C_9 H_8 \begin{cases} HN\cdots CO\cdots C_2 H_5 O \\ HN\cdots CO\cdots C_2 H_5 O. \end{cases}$$

In warmem Alkohol löst sich der Körper leicht auf, wird aber durch Wasser nur zum Theil wieder gefällt; ein Theil hat sich nämlich zersetzt und der dadurch regenerirte Zimmtaldehyd haftet dem ausfallenden Körper an. Durch Kochen mit Wasser, noch leichter mit verdünnten Säuren ist vollständige Spaltung möglich. Der Schmelzpunkt ist kein constanter. Die Verbindung erweicht allmälig, zwischen 135 und 143° tritt vollständige Schmelzung ein.

Das Cuminolurethan schliesst sich der vorigen, wie der vom Bittermandelöl abgeleiteten Verbindung an. Das von den niedriger siedenden Antheilen durch Destillation befreite Römisch Kümmelöl liefert

Digitized by Google

bei Eintragen von Urethan und Zusatz von Salzsäure nach gehöriger Mischung die neue Verbindung in sternförmig oder warzenförmig gruppirten Nadeln, die durch Waschen mit Aether von den dem Cuminol beigemengten Kohlenwasserstoffen befreit werden. Sie lösen sich wenig in Aether, leicht in warmem Alkohol, aus dem sie bei Verdünnung mit heissem Wasser sich umkrystallisiren lassen. Durch Säuren ist der Körper leicht zersetzbar.

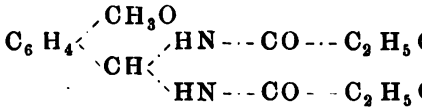
Um unter den aromatischen Aldehyden auch das Verhalten solcher kennen zu lernen, die neben dem Aldehydsauerstoff noch Hydroxylsauerstoff enthielten, wurde salicylige Säure und anisylige Säure mit Urethan zusammengebracht.

Salicylige Säure und Urethan.

Salicylige Säure löst das Urethan auf. Setzt man Salzsäure hinzu und rührt die Mischung um, so tritt keine Reaction ein. Das Urethan krystallisirt wieder heraus. Fügt man concentrirte Schwefelsäure hinzu und überlässt das Gemenge längere Zeit sich selbst, so verdickt sich dasselbe und bildet eine schwarzgrüne pechartige Masse, die sich in Alkohol zu einer zuerst schmutzigrothen, schliesslich grünschwarzen Lösung auflöst. Wasser fällt bei Verdünnung daraus ein flockiges Produkt, bei Concentration wieder den pechartigen Körper. Beim Erwärmen mit Alkalien löst er sich unter Ammoniakabspaltung, zum Zeichen, dass das Urethan zu seiner Bildung beigetragen haben musste. Einer Analyse unterwarf ich das Produkt nicht, da es sich kaum als eine reine Verbindung betrachten liess. Vielleicht gelingt es mir noch, auf anderem Wege zu der Verbindung zu gelangen.

Anisylige Säure und Urethan.

Die Verbindung der anisyligen Säure mit dem Urethan ist eine sehr schöne. Sie entsteht, wenn in anisylige Säure Urethan eingetragen wird und bildet sich, indem die Mischung, die mit etwas Salzsäure gut durchgerührt worden ist, allmälig zu einer weissgelblichen Masse erstarrt, aus warzenförmig gruppirten Nadeln bestehend. Man befreit das Produkt durch Waschen mit Wasser von Salzsäure, durch Aether von überschüssigem Anisaldehyd, und erhält dann ein aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Um so leichter jedoch lässt es sich in heiss alkoholischer Lösung, namentlich auf Zusatz einer gleichen Quantität kochenden Wassers umkrystallisiren und scheidet sich dann beim Erkalten in prachtvollen, langen, seidenglänzenden Nadeln ab. Die Analyse entspricht der Formel



Digitized by Google

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 171—172°. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich unter Wasseraddition, in concentrirten Säuren löst sie sich auf, zum Theil durch Wasser wieder fällbar, sie ist ohne specifischen Geruch und Geschmack und lässt sich nur in kleinen Quantitäten unzersetzt sublimiren.

In der aromatischen Reihe scheinen also die Verbindungen, abgesehen von der salicyligen Säure, allgemein entstehen zu können. — Zu den bisher beschriebenen Aldehyden möchte ich noch das Furfurol hinzufügen, das in ausgezeichneter Reaction die Verbindung liefert.

Furfurol und Urethan.

Urethan löst sich mit Leichtigkeit in Furfurol auf. Wenn man nur einen Tropfen Salzsäure hinzufügt und umrührt, so erstarrt augenblicklich die Mischung und ergiebt die neue Verbindung. Aber die Einwirkung ist oft so heftig und mit solcher Temperaturerhöhung verbunden, dass die heiss werdende Salzsäure das Produkt zunächst braunroth und schliesslich tief schwarzviolett färbt. Mässigt man jedoch durch starkes Abkühlen die Schnelligkeit der Reaction, so gelingt es, ein vollkommen weisses Produkt zu erhalten. Der Körper besteht aus stärkeren Nadeln, als dies bei den aromatischen Verbindungen der Fall ist. In Wasser löst er sich gar nicht, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht und wird aus kochenden, verdünnten, alkoholischen Lösungen beim Erkalten in prachtvollen, seidenglänzenden, dem Chininsulfat ähnlichen Nadeln erhalten. Die Verbindung ist

$$C_4H_3O\cdots CH\begin{cases} HN\cdots CO\cdots C_2H_5O \\ HN\cdots CO\cdots C_2H_5O. \end{cases}$$

Sie schmilzt bei 169° und lässt sich in langen, dünnen Nadeln sublimirt erhalten, jedoch nur bei Anwendung kleinerer Portionen ohne Zersetzung; bei grösseren Mengen bleibt eine braune, harzartige Masse zurück. Mit verdünnten Säuren erwärmt, spaltet er sich und lässt deutlich den Furfurolgeruch erkennen. In concentrirter Salzsäure löst er sich unter dunkler Färbung, die von der Einwirkung der Säure auf das Furfurol herrührt. Uebrigens liefert auch das oben erwähnte, durch starke Reaction schwarzgefärbte Rohprodukt bei wiederholtem Umkrystallisiren die Verbindung in vollkommen weissen Nadeln.

Das Aethylurethan hatte somit den verschiedenartigsten Aldehyden gegenüber das gleiche Verhalten gezeigt. Es lag nahe, auch andere Urethane daraufhin zu prüfen, und wurde namentlich das Propylurethan in grösseren Mengen verwendet. Nach der Methode des Hrn. Prof. Hofmann durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Propylalkohol erhalten, bildet dasselbe lange Prismen, mehr von nadel-

Digitized by Google

als blätterartiger Structur, wie letztere dem Aethylurethan eigen ist. In Wasser löst sich das Propyluräthan zwar auf, jedoch im Verhältniss zu der Löslichkeit des Aethylurethans nur schwer. Uebrigens habe ich dasselbe nur durch Digestion am Rückflusskühler dargestellt, ohne Anwendung von zugeschmolzenen Röhren. Untersucht wurde sein Verhalten gegen Acetaldehyd, Valeral und Bittermandelöl.

Aldehyd und Propylurethan.

Aldehyd löst Propylurethan leicht auf. Die auf Salzsäurezusatz sich selbst überlassene Mischung verdickt sich allmälig und erstarrt schliesslich zu der neuen Verbindung, die in ihren Eigenschaften der entsprechenden Aethylurethanverbindung analog ist. Das Reactionsprodukt löst sich in Alkohol sehr leicht auf und krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in schönen weissen Nadeln. Die Formel ist natürlich:

$$CH_3 - CH\begin{cases} HN - CO - C_3H_7O \\ HN - CO - C_3H_7O \end{cases}$$

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 115—116°. Es unterscheidet ihn sonst keine specielle Eigenthümlichkeit von der entsprechenden Aethylverbindung; es charakterisirt ihn nur die grössere Schwierigkeit der Entstehung gegenüber der Leichtigkeit, mit der sich der Aethylkörper bildet.

Das Valeral-Propylurethan entsteht in gleicher Weise, es wurde nur in einem Probeversuch dargestellt und bildet schöne weisse Nadeln von denselben Eigenschaften, wie das Valeral-Aethylurethan.

Bittermandelöl und Propylurethan.

Das Bittermandelöl wurde als Vertreter der aromatischen Aldehyde mit Propylurethan zusammengebracht. Auch hier tritt die Bildung des neuen Körpers erst allmälig ein. Die Verbindung

$$C_6H_5 - CH\begin{cases} HN - CO - C_3H_7O \\ HN - CO - C_3H_7O \end{cases}$$

besitzt nicht die schöne Krystallisationsfähigkeit des Körpers der Aethylreihe und zwar liegt das an ihrer bedeutend geringeren Löslichkeit. In verdünntem Alkohol löst er sich nur schwer und aus kochendem Alkohol wird er durch heisses Wasser zu schnell gefällt, um langsam zu krystallisiren; er bildet alsdann ein weisses Krystallpulver. Seine übrigen Eigenschaften sind natürlich denen des Aethylkörpers analog. Er lässt sich sublimiren, zersetzt sich durch Säuren und schmilzt bei 143°.

Das Methylurethan nnd Amylurethan wurden in gleicher Weise zur Untersuchung gezogen, jedoch nur in geringen Quantitäten, um

Digitized by Google

die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Verbindungen zu konstatiren. Das Methylurethan lässt die gesuchten Körper leicht, das Amylurethan dagegen nur schwer entstehen, zuweilen gelang mir sogar bei letzterem die Bildung der Verbindungen überhaupt nicht, während sie in anderen Fällen unter anscheinend gleichen Bedingungen entstanden waren. Ueberhaupt entstehen die Körper um so schwerer, je geringer die Löslichkeit des angewendeten Carbaminsäureäthers in Wasser ist.

Den Aethern der Carbaminsäure schliesst sich das Xanthogenamid, der Sulfocarbaminsäureäther, an. Es gelang mir nicht mit allen angewendeten Aldehyden die Vereinigung des letzteren zu erzielen, wo sie eintrat, war die Erscheinung den früher beschriebenen analog.

Valeral und Xanthogenamid.

Valeral löst Xanthogenamid ziemlich leicht auf. Zunächst tritt nach Salzsäurezusatz keine Reaction ein, allmälig jedoch bei andauerndem Umrühren wird die Masse schleimig. Setzt man nun ein wenig Alkohol hinzu, so zertheilt sich das schleimige Rohprodukt, ohne sich darin erheblich zu lösen, und auf Zusatz von Wasser fällt ein gelblich weisses oder rein weisses Krystallpulver nieder, aus kleinen, undeutlichen, aneinanderhängenden Blättchen gebildet. Es ist dies die neue Verbindung. Eine Schwefelbestimmung lieferte allerdings etwa 2 pCt. mehr als die Theorie verlangte, es mag dies aber an einer geringen Menge Schwefel gelegen haben, die das Xanthogenamid verunreinigte, und, schwer von ihm zu trennen, dem Körper beigemischt war. Die Verbindung ist demnach

$$C_5H_{10}\begin{cases}HN\cdots CS\cdots C_2H_5O\\ HN\cdots CS\cdots C_2H_5O.\end{cases}$$

Sie besitzt einen eigenthümlichen, schwachen Geruch, löst sich nur wenig in Aether, leichter in Alkohol und schmilzt bei 108°. Trocken erhitzt liefert sie nach Mercaptan riechenden Dampf. Gleichzeitig zeigt sich Ammoniak und Cyansäure. Zuletzt entweichen äusserst widrige Dämpfe von stark alkalischer Reaction, die mit Salzsäure Nebel bilden. In verdünnter Salzsäure tritt zunächst der Valeralgeruch beim Erwärmen auf und nach stärkerem Erhitzen zeigen sich die Spaltungsprodukte des Xanthogenamids. Auch Chloral und Crotonchloral vereinigen sich mit Xanthogenamid, das letztere sogar ziemlich leicht.

Die Körper wurden nicht analysirt, spalten sich jedoch durch trockne Erhitzung in ihre Componenten und sind also wohl als direkte Additionsprodukte den entsprechenden Urethanverbindungen ähnlich anzusehen.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich im Allgemeinen diese beschriebenen Verbindungen bilden, liessen sich auch mit den Aethern anderer

Digitized by Google

Aminsäuren Resultate erwarten. So wurde zunächst das Oxamethan, das seiner Constitution nach dem Urethan am nächsten steht, der Untersuchung unterworfen und hat in der That einige Körper ergeben, die jedoch, wie andere ähnliche, noch einer genaueren Prüfung unterworfen werden sollen.

Nach einer andern Richtung laden diese Verbindungen ebenfalls zur Untersuchung ein, nämlich, ob es nicht gelingen wird, einzelne Theile der hinzuaddirten Urethanreste abzuspalten. Die bisher angewendeten Spaltungsmittel erwiesen sich jedoch fast alle zu stark; nur schwaches alkoholisches Ammoniak scheint von günstiger Wirkung zu sein und sollen weitere Versuche das etwaige Auftreten neuer Verbindungen bei diesem Processe darlegen.

---

310. J. A. Le Bel und A. Henninger: Ueber verbesserte Apparate zur fractionirten Destillation.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die Apparate, welche man zur Trennung der Flüssigkeiten durch Destillation anwendet, sind sehr mannigfaltig; der, während langer Zeit fast allgemein gebrauchte, ist der Glasaufsatz mit kugelförmigen Erweiterungen von Wurtz. Wenn man den Kugeln grosse Dimensionen giebt, so leistet dieser Apparat bei der Rectification von Flüssigkeiten, deren Siedepunkt 150° übersteigt, ziemlich gute Dienste; immer jedoch ist die Trennung sehr langwierig und erfordert eine grosse Anzahl wiederholter Destillationen.

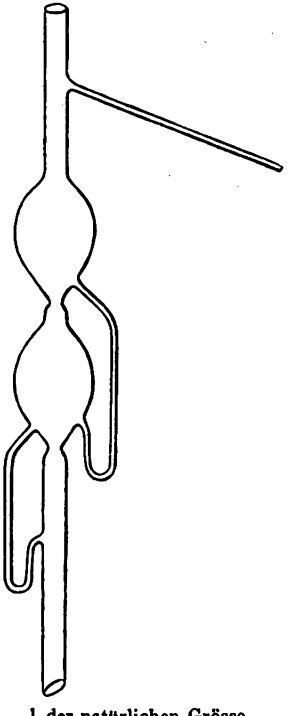
Verfügt man über grosse Substanzmengen, so liefert der Rückflusskühler, welcher aus einer, in geeignetem Bade auf eine constante Temperatur erhitzten Schlangenröhre besteht, gute Resultate; der Apparat ist jedoch zu complicirt, die Beaufsichtigung muss eine sehr wachsame sein und nur in seltenen Fällen wird er in einem Laboratorium Anwendung finden können.

Linnemann[1]) hat an dem Kugelaufsatze eine sehr wesentliche Verbesserung angebracht, indem er in die Röhre desselben fingerhutartige Näpfchen aus Platindrahtnetz einschob; die Vorrichtung nähert sich durch ihre Construction und ihre Wirkungsweise den in der Industrie gebrauchten Dephlegmatoren. Man kann übrigens die Wirksamkeit des Apparates durch eine kleine Abänderung noch erhöhen; man hat nur dem Glasaufsatze die Form des Wurtz'schen Kugelapparates mit 4—5 Kugeln von ungefähr 5—7 Centim. Durchmesser zu geben und die Platinnäpfchen in die kurzen Röhrenstücke zwischen je zwei Kugeln anzubringen.

[1]) Annalen Chem. u. Pharm., Bd. 160, S. 195.

Digitized by Google

Durch die grosse Oberfläche, welche die Kugeln der Luft darbieten, wird eine viel energischere Condensation der Dämpfe und folglich eine bessere Scheidung erzielt.



$\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse.

Der Linnemann'sche Apparat bietet aber einige Uebelstände, von denen der hauptsächlichste darin besteht, dass die Destillationen häufig unterbrochen werden müssen und folglich sehr langwierig sind und eine beständige Beaufsichtigung verlangen.

Wir haben versucht, eine vollkommenere Vorrichtung zu finden und dabei soviel wie möglich die Dephlegmatoren *(appareils a colonne)* der Industrie nachzubilden. Doch müssen wir natürlich den Kühlapparat der Dephlegmatoren, der zur theilweisen Condensation der Dämpfe und Zurückleitung der condensirten Flüssigkeit in die Säule dient, bei Seite lassen und wir haben ihn dadurch zu ersetzen gesucht, dass wir die kugelförmigen Erweiterungen des Glasaufsatzes möglichst gross machten und ihre Zahl möglichst vermehrten. Nur auf diese Weise erzielt man bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkt 120° nicht übersteigt, eine genügende Condensation; letztere muss nämlich mindestens die Hälfte, besser drei Viertel oder mehr der verflüchtigen Flüssigkeit betragen, wenn eine rasche Scheidung erzielt werden soll.

Um nun in jeder Kugel ein Waschen der Dämpfe in der verdichteten Flüssigkeit und gleichzeitig einen regelmässigen Rückfluss der letzteren zu bewerkstelligen, haben wir mehrere Vorrichtungen versucht. Man kann einen gewöhnlichen Wurtz'schen Apparat dadurch in einen Dephlegmator umwandeln, dass man unter jeder Kugel mittelst eines lose gerollten Drahtnetzstreifens ein kleines Röhrchen befestigt, das etwas in die Kugel hineinreicht und sich auf der anderen Seite bis an den unteren Theil der darunterliegenden Kugel verlängert; die unter der ersten Kugel befestigte Röhre muss in die Flüssigkeit des Siedegefässes eintauchen; zweckmässig giebt man diesen Röhrchen am unteren Ende eine sehr kurze und scharfe Krümmung, damit die Dampfblasen nicht in dieselben eindringen können.

Führt man nun mit einem so hergerichteten Apparate eine De-

Digitized by Google

stillation aus, so sammelt sich die verdichtete Flüssigkeit in den Kugeln an und das untere Ende der Röhrchen taucht bald in die Flüssigkeiten ein, so dass die aufsteigenden Dämpfe genöthigt sind durch die Maschen der losen Drahtrolle zu dringen, die darüber angesammelte Flüssigkeit zu durchstreichen und daselbst ihre schwerflüchtigsten Theile zurückzulassen. Sobald der Stand der Flüssigkeit die obere Oeffnung des Röhrchen erreicht, fliesst sie durch letztere in die darunterliegende Kugel und zuletzt in das Siedegefäss zurück.

Der Gang des Apparates ist regelmässig und er liefert ganz vorzügliche Resultate; die Herrichtung desselben ist aber eine mühsame Arbeit und die Reinigung erfordert viel Zeit; diese Uebelstände sind bei dem Apparate den wir jetzt beschreiben wollen und dessen Wirksamkeit nicht im Mindesten der des vorigen nachsteht, beseitigt.

Derselbe besteht ebenfalls aus einer Röhre mit einer Reihe grosser kugelförmiger Erweiterungen; unter jeder Kugel ist die Röhre verengert, so dass die verdichtete Flüssigkeit durch die aufsteigenden Dämpfe am Niederfliessen verhindert wird und sich in der Kugel ansammeln kann; sollte dieses Resultat nicht erzielt sein, so vermindert man die Oeffnung mittelst kleiner Glasstücke oder besser, mittelst kleiner Ballen aus Platindraht. Der Rückfluss findet durch äussere, angeschmolzene enge Röhren *a b* statt, deren Krümmung die Dämpfe verhindert, diesen Weg einzuschlagen. Die Länge dieser Röhren muss hinreichend gross sein, damit die Flüssigkeit nicht durch den Druck, der im Siedegefässe und in den Kugeln herrscht, herausgeschleudert wird. Nebenstehende Figur stellt in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse einen solchen Apparat mit 2 Kugeln zur Destillation von ungefähr 500 C. C. Substanz dar. Die Zahl und die Grösse der kugelförmigen Erweiterungen, welche der Apparat haben muss, hängen natürlich von der zu destillirenden Flüssigkeitsmenge und von der mehr oder weniger vollkommenen Trennung, die man erreichen will, ab; es ist übrigens immer sehr leicht zwei Apparate übereinander zu setzen und sie auf passende Weise (mittelst Kautschuck, Kork u. s. w.) zu vereinigen.

Wir sind bei diesem Apparate, als dem practischsten stehen geblieben, nachdem wir durch eine grosse Reihe Versuche seine Wirksamkeit festgestellt hatten; derselbe vermindert wenigstens um die Hälfte die Zeit, welche die Scheidung eines Flüssigkeitsgemenges bei Anwendung des einfachen Wurtz'schen Glasaufsatzes erfordert. Mit dem neuen Apparate haben wir aus rohem Chlorbenzyl in drei Destillationen reines Chlorbenzyl isoliren können; ferner haben wir aus käuflichem Holzgeist, bei Anwendung eines Apparates mit 5 grossen Kugeln, nach zwei Destillationen $\frac{2}{3}$ Aceton zwischen 56 und 58° siedend abscheiden können und dabei destillirten wir rasch genug um 3 Liter Destillat innerhalb ungefähr 6 Stunden aufzufangen.

Digitized by Google

Die neue Vorrichtung scheint uns vollkommener zu sein als der Apparat Linnemann's; sie kann mit grösster Leichtigkeit gereinigt werden, gestattet eine continuirliche Destillation und ergiebt endlich eine raschere Scheidung der Flüssigkeiten.

---

311. H. Hübner: Bemerkung zu der Mittheilung von H. E. Armstrong und E. W. Prevost: „Ueber das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Brom und Chlor."

(Eingegangen am 29. Juli.)

H. E. Armstrong und E. W. Prevost[1]) haben aus Bromacetanilid (gebromtem Acetanilid) durch Ueberführung der acetylirten Amidogruppe in die Hydroxylgruppe ein Bromphenol gebildet, von dem sie vorauszusetzen scheinen, dass es Orthobromphenol:

sei, wohl weil sie mit Recht annehmen, das negative Brom und die positive Acetamidogruppe hätten sich in der Ausgangsverbindung benachbart gestellt.

Dies Orthobromphenol wurde nitrirt und ergab ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol.

Später haben dieselben Forscher[2]) aus dem von Brenken und mir dargestellten Bromphenol (Schmp. 63—64°), welches man bis jetzt für Parabromphenol:

halten darf, durch Nitrirung dasselbe bei 117° schmelzende Bromdinitrophenol erhalten, neben einem zweiten isomeren, bei 78° schmelzenden Bromdinitrophenol.

Armstrong und Prevost schliessen nun, wenn ich ihre kurzen Andeutungen richtig verstehe: da aus dem Parabromphenol ein Abkömmling des Orthobromphenols[3]) entsteht (unter Bedingungen, welche eine Verrückung des in den Verbindungen vorhandenen Bromatoms nicht voraussetzen lassen), so muss das Parabromphenol, ob-

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 406.

[2]) Diese Berichte VII, S. 922.

[3]) Unter der Voraussetzung, die Stellung des Broms und der Hydroxylgruppe in diesen Verbindungen sei schon sicher bekannt.

Digitized by Google

gleich es sehr schön krystallisirt, unveränderlich schmilzt und mit denselben Eigenschaften aus der sehr leicht gut krystallisirenden Bromsalicylsäure (Schmp. 164—165°) erhalten wird: ein Gemisch von Ortho- und Parabromphenol sein.

Dieser Schluss hätte seine volle Berechtigung, wenn nicht in neuester Zeit von Stöver und mir[1]) nachgewiesen worden wäre, dass bei der Einwirkung negativer Körper auf Benzanilid, die eintretende negative Gruppe nicht nur in die Nähe der Amidogruppe tritt (oder eine sog. Orthoverbindung bildet), sondern dass auch das Wasserstoffatom der Parastelle in den Aniliden so leicht vertretbar ist, dass es ebensoleicht und daher gleichzeitig mit dem in der Orthostelle stehenden Wasserstoffatom, aber in verschiedenen Molekülen der Anilide, ausgetauscht wird.

Wir fanden, dass sich aus Benzanilid und Salpetersäure zwei isomere Nitrobenzanilide bilden, vielleicht die Ortho- und Paraverbindung, jedenfalls entstehen zwei Verbindungen und gerade in dem hochschmelzenden Nitrobenzanilid, welches sich wie eine Paraverbindung verhält, ist dieselbe Stellung der Nitro- gegen die Amidogruppe vorhanden, wie in dem bekannten Nitroacetanilid[2]).

Mir ist es nun nicht zweifelhaft, dass sich das Brom ebenso gegen Acetanilid verhält, wie die Salpetersäure gegen Benzanilid[3]).

Demnach haben Armstrong und Prevost nicht nur Ortho-, sondern, wie ich glaube, auch Parabromphenol bei ihrem Versuch erhalten und zum Nitriren verwandt.

Es muss, meiner Ansicht nach, also aus den Versuchen von Armstrong und Prevost geschlossen werden:

Da aus dem sehr gut krystallisirten[4]) Parabromphenol dieselbe Parabromdinitroverbindung entsteht, wie aus dem nicht genauer untersuchten Bromphenol (-gemisch?) aus Brom und Acetanilid, so muss dies letztere (Gemisch?) Parabromphenol enthalten.

Oder kurz gesagt, ohne auf die Stellung der Atome einzugehen, nicht das gut kryst. und genau untersuchte Bromphenol, sondern das kaum untersuchte, flüssige (?) Bromphenol ist ein Gemisch.

Die Beobachtung von Armstrong und Prevost liefert, wie mir scheint, daher schon jetzt eine Erweiterung der von Stöver und mir ausgeführten Untersuchung.

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 463.

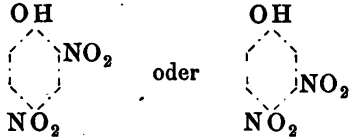
[2]) Auch beim Nitriren des Acetanilids entstehen zwei isomere Nitracetanilide, wie nach noch nicht vollendeten Versuchen anzunehmen ist.

[3]) Ich bin damit beschäftigt, diesen Fall untersuchen zu lassen.

[4]) Ueber diese und einige gleichartige, bereits vollendete Untersuchungen, die mit Verbindungen aus anderen Reihen ausgeführt wurden, werde ich, aus Mangel an Zeit, erst in den nächsten Heften berichten.

Digitized by Google

Weniger klar bleibt die Beobachtung von Armstrong und Prevost, dass auch aus dem α-Dinitrophenol, welches man bisher als:



betrachten durfte, mit Brom auch ein bei 117° schmelzendes Bromdinitrophenol entsteht [1]).

Sollten nicht zwei der isomeren Bromdinitrophenole gleiche oder fast gleiche Schmelzpunkte besitzen, so müsste man für das α-Dinitrophenol eine andere Formel wählen.

Ich will auf diesen Punkt nicht weiter eingehen, da sich mir in nächster Zeit zur ausführlichen Besprechung dieser Beziehungen Gelegenheit bietet.

Göttingen, den 25. Juli 1874.

---

312. E. Ostermayer: Ueber einige Derivate des Phenanthrens.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Schon vor längerer Zeit hatte ich zur weiteren Charakterisirung des Phenanthrens, dieses so sehr reactionsfähigen Kohlenwasserstoffes, mehrere neue Abkömmlinge desselben dargestellt. Es standen mir jedoch damals zu geringe Quantitäten davon zu Gebot, so dass ich meine Untersuchungen hierüber erst in jünster Zeit wieder aufgenommen habe, nachdem inzwischen von Graebe, und von Hayduckh Publikationen über diesen interessanten Kohlenwasserstoff erfolgt sind. Es sei mir gestattet zunächst auf die Gewinnung des Phenanthrens etwas näher einzugehen. Als ich seiner Zeit das Phenanthren isolirte, hatte ich es mit einem Material zu thun, welches nur noch wenig Anthracen enthielt und aus den Mutterlaugen der Anthracengewinnung im Grossen herstammte.

Das Phenanthren war in den schweren Oelen gelöst, noch nach der Abscheidung des Anthracens, und diesem Umstande dürfte es wohl hauptsächlich zuzuschreiben sein, dass dasselbe so lange übergangen wurde, wenn auch die Ansicht des Hrn. Schmidt über diesen Punkt (Siehe diese Berichte VII, 67) jedenfalls ihre Richtigkeit hat.

Nachdem es sich nun herausgestellt hat, dass das Rohanthracen grosse Massen von Phenanthren enthält, so ist die Gewinnung desselben aus diesem Rohmaterial selbstverständlich die Vortheilhafteste. Wiewohl im Allgemeinen die Methode von Graebe, das Phenanthren

[1]) Diese Berichte VII, S. 406.

Digitized by Google

und andere ähnliche Kohlenwasserstoffe mit Hülfe von Pikrinsäure abzuscheiden, eine sehr zweckmässige ist, so kann man bei dem Phenanthren von der Anwendung derselben absehen.

Es ist mir nämlich gelungen das Phenanthren aus dem Rohanthracen durch fractionirte Destillation rasch und in grosser Menge zu isoliren, allerdings mit Verlust geringerer Mengen desselben. Unterwirft man nämlich das Rohanthracen der Destillation und sammelt das von 320—350° übergehende Produkt, so erhält man, wenn die Destillation langsam bewerkstelligt wird, ein Destillat, das bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon fast vollständig reines Phenanthren liefert; hiebei ist es gut das Destillat zunächst mit viel heissem Alkohol auszukochen und die erste Krystallisation dieser Lösung zu übergehen, da sie hauptsächlich aus Anthracen besteht. Die Mutterlauge enthält beinahe die ganze Menge Phenanthren und ergiebt nach zweimaligem Umkrystalliren aus Alkohol ein Produkt von 98 bis 100° Schmelzpunkt.

In einer früheren Abhandlung von Fittig und mir (Annalen d. Chem. 166, 364) haben wir schon erwähnt, dass beim Behandeln des Phenanthrendibromürs mil alkoholischer Kalilösung, Bromkalium und ein bromfreier Körper entsteht, den wir für den ursprünglichen Kohlenwasserstoff hielten. Diesen Versuch habe ich wiederholt und fand obige Vermuthung bestätigt. Ich erhielt den Kohlenwasserstoff in sehr schönen, silberglänzenden Blättchen. Den Schmelzpunkt fand ich bei 96° constant. Diese Temperatur scheint mir überhaupt der richtige Schmelzpunkt des Phenanthrens zu sein, obwohl die Angaben hierüber abweichen und nur Hayduckh giebt in seiner früheren Abhandlung ebenfalls den Schmelzpunkt zu 96° an. Einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt diese Angabe auch dadurch, dass der von mir aus dem Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Zinkstaub wieder regenirirte Kohlenwasserstoff ebenfalls genau bei 96° schmolz und die Analyse scharf zu der Formel $C^{14} H^{10}$ passte.

Gebromtes Phenanthrenchinon.

Schon vor der Veröffentlichung Hrn. Hayduckh's über das Phenanthren, hatte ich gleichfalls die Einwirkung von Brom auf das Chinon des Phenanthrens näher untersucht und bin im Allgemeinen zu demselben Resultat gelangt, wie Hr. Hayduckh (Annalen d. Chem. Bd. 167, S. 185). Bei der Darstellung des Dibromphenanthrenchinons erhielt ich jedoch auch bei berechneten Quantitäten von Brom stets geringe Mengen der Tribrom-Verbindung, welche von dem Dibromphenanthrenchinon schwer zu trennen ist, weshalb mir die Analysen der Dibromverbindung anfangs immer zu hohen Bromgehalt ergaben. Am besten lässt sich die Trennung durch Chloroform bewerkstelligen. Den Schmelzpunkt des Dibromphenanthrenchinons fand ich bei 233°.

Digitized by Google

Beide Bromverbindungen zeichnen sich durch ihre ausserordentliche Schwerlöslichkeit in fast allen bekannten Lösungsmitteln aus.

Dibromdiphensäure: $C^{14} H^8 Br^2 O^4$.

In der Erwartung, durch Oxydation des Dibrromphenanthrenchinons die zweifach gebromte Diphensäure zu erhalten, erhitzte ich dasselbe mit saurem chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure am aufsteigenden Kühler. So leicht sich, bei gleichen Verhältnissen, das Phenanthrenchinon zu der bekannten Diphensäure oxydirt, ebenso langsam ist die Einwirkung des Oxydationsgemisches auf das gebromte Chinon. Ganz allmälig scheidet sich auf der Oberfläche der Mischung ein fast weisses Pulver ab. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit Ammoniak aufgenommen, worauf, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure, die neue Säure abgeschieden, und dann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurde. Die Dibromdiphensäure schmilzt bei 295—296°, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem ausserordentlich schwer, etwas leichter in Alkohol und Aether löslich. Aus Alkohol erhielt ich sie in kleinen drusenförmigen Krystallen. Die Säure besitzt einen ungemein bitteren, lange anhaltenden Geschmack und verhält sich gegen Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul, Bleinitrat u. s. w. genau so, wie die Diphensäure. Das Barium- und Calcium-Salz krystallisiren in sehr feinen, schuppenförmigen Blättchen, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Diphensäure-Aethyläther: $\begin{matrix} C^6 H^4 - - COOC^2 H^5 \\ | \\ C^6 H^4 - - COOC^2 H^5 \end{matrix}$

Löst man die Diphensäure in absolutem Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist und leitet einen Strom Salzsäuregas durch die Lösung, so erhält man, nach Zusatz von Wasser, eine schwere, ölartige Verbindung, die sich rasch zu Boden setzt; reinigt man das Rohprodukt auf die gewöhnliche Weise mit kohlensaurem Natrium u. s. w. so erhält man einen Körper, dessen Analyse die Formel:

$$C^{12} H^8 \begin{matrix} COOC^2 H^5 \\ COOC^2 H^5 \end{matrix}$$

vollständig bestätigt. Der Aethyläther der Diphensäure ist eine schwere, wasserhelle Flüssigkeit und destillirt unter theilweiser Zersetzung, wobei ein an Allyl-Verbindungen erinnernder Geruch auftritt. Beim Kochen mit Wasser wird er nicht zersetzt.

Magdeburg, im Juli 1874.

Laboratorium des Hrn. Dr. Zerener.

Digitized by Google

313. M. Blumenthal: Ueber Acenaphtylen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Acenaphtylen genannte Kohlenwasserstoff ist zuerst von Behr und van Dorp (diese Berichte VI, S. 753) beim Ueberleiten von Acenaphten über glühendes Bleioxyd erhalten worden. Es entsteht aus dem Acenaphten nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{10} - H_2 = C_{12}H_8$$

und da dem ersteren nach seiner Bildung aus Aethylnaphtalin und seiner Oxydation zu Naphtalsäure die Formel $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}$ zukommt, so wird, wie auch Behr und van Dorp angeben die Constitution $C_{10}H_6\begin{smallmatrix}CH\\CH\end{smallmatrix}$ für das Acenaphtylen sehr wahrscheinlich. Es war von Interesse die Natur dieses Kohlenwasserstoffs, welcher das erstbekannte ungesättigte Derivat des Napthalins ist, etwas näher zu untersuchen. Seiner Constitution nach gehört er einer bis bisher unbekannten Reihe von Kohlenwasserstoffen an, doch kann er in gewisser Weise mit den Stilben $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$ verglichen werden, nur dass hier der Eingriff der CH-Gruppen in zwei verschiedenen Benzolkernen, statt wie beim Acenaphtylen in einem Naphtalinkern geschieht. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Liebermann und mit Zustimmung der HH. Behr und van Dorp habe ich daher die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, für den ich als geeigneten Namen Acenaphtylen vorschlage, ausgeführt. Die nöthige Menge Acenaphten wurde durch vier- bis fünffaches Fractioniren eines an diesem Kohlenwasserstoff reichen Theeröls gewonnen. Die bei 265 bis 285° siedenden Antheile wurden durch Kälte zum theilweisen Erstarren gebracht, abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden ungefähr 800 Gramm Acenaphten verarbeitet.

Acenaphtylen. Zur Darstellung grösserer Mengen nimmt man etwa 70—80 Cm. lange Verbrennungsröhren. Man bringt in ein Rohr 5—6 Gramm Acenaphten und füllt dann dasselbe mit Bleioxyd. Den vorderen Theil des Rohrs erhitzt man ziemlich schwach und lässt nun durch Erwärmen des hinteren Theils die Dämpfe des Acenaphtens über das erhitzte Bleioxyd streichen. In der Vorlage sammelt sich das Acenaphtylen in rothen Krusten an. Die Färbung rührt von sich bildendem Farbstoff her. Erhitzt man den vorderen Theil des Rohrs zu stark, so verbrennt ein grosser Theil des gebildeten Acenaphtylens, erhitzt man den hintern Theil des Rohrs zu rasch, so geht leicht unzersetztes Acenaphten über. Bei gut geleiteter Operation erhält man gegen 90% der theoretischen Menge. Im Ganzen

Digitized by Google

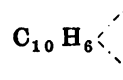
wurden 300—400 Gramm Acenaptylen dargestellt. Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs stimmen ganz mit den von Behr und van Dorp gemachten Angaben. Acenaphtylen krystallisirt aus Alkohol in gelblich gefärbten Tafeln. Den Kohlenwasserstoff ganz weiss zu erhalten gelang bis jetzt niemals. Er ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzin und zeichnet sich dadurch vor dem Acenaphten aus, das in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte schwer löslich ist. Acenaphtylen ist schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig In einem Schälchen im Exsiccator stehend, beschlagen sich die Wandungen desselben nach eintägigem Stehen mit einem dicken Anflug von Acenaphtylen. Acenaphten demselben Versuch ausgesetzt, verliert nicht an Gewicht. Acenaphtylen siedet ungefähr zwischen 265—275° unter theilweiser Zersetzung. Seine Moleculargrösse konnte durch die Dampfdichte nicht festgestellt werden, da es sich bei Schwefeldampftemperatur unter Verkohlung und Rückbildung von Acenaphten zersetzte. Die Reinheit des Acenaphtylens wurde durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs und seiner in schönen gelben, seideglänzenden Nadeln krystallisirenden pikrinsauren Verbindung festgestellt. Die Formel der letzteren ist $C_{12}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, sie schmilzt bei 201—202°. Dass dem Acenaphtylen die oben angeführte Constitution zukommt, ergiebt sich aus der Oxydation. Oxydirt man mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so erhält man wie bei der Oxydation von Acenaphten Napthalsäure. Hierbei wurde die interessante Thatsache beobachtet, dass diese Säure schon beim Stehen im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen in ihr Anhydrid übergeht. Bei einem eigens dazu angestellten Versuch gebrauchten 0.4 Grm. nur 1½ Tage. Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zusammengebracht und erwärmt, geht Acenaphtylen in Acenaphten über:

$$C_{10}H_6\begin{cases}CH\\ \|\\ CH\end{cases} + H_2 = C_{10}H_6\begin{cases}CH_2\\ |\\ CH_2.\end{cases}$$

Acenaphtylenbromid. Acenaphtylen wurde in ätherischer Lösung mtt Brom im Verhältniss der Molekulargewichte zusammengebracht. Die Farbe des Broms verschwindet und beim Verdunsten an der Luft hinterlässt der Aether einen krystallinischen röthlichen Rückstand. Durch Umkrystallisiren aus Benzin und absolutem Alkohol erhält man die Verbindung in fast weissen Nadeln. Schmelzpunkt: 121—123°. Bei der Oxydation des Bromids mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man Naphtalsäure. Somit befinden sich die Bromatome nicht im Naphtalinkern, sondern in der Seitenkette. Die Constitution der Verbindung ist daher durch die Formel: $C_{10}H_6\begin{cases}CH\,Br\\ |\\ CH\,Br\end{cases}$ gegeben.

Digitized by Google

Acenaphtylenbromid spaltet leicht Bromwasserstoff ab. Dies geschieht schon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, so dass man beim Umkrystallisiren Wärme möglichst vermeiden muss. Schon beim Abdestilliren im Wasserbad, vollständiger bei Anwendung alkoholischen Kalis entsteht Monobromacenaphtylen nach der Gleichung: $C_{12} H_8 Br_2 - Br H = C_{12} H_7 Br$, Monobromacenaphtylen



Man erhält es als Oel beim Eingiessen in viel Wasser. Bei der Destillation für sich zersetzt es sich. Alkoholisch gesättigte Lösungen von Pikrinsäure geben mit ihm eine in schönen, gelben Nadeln krystallirende Doppelverbindung von der Zusammensetzung:

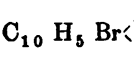
$$C_{10} H_7 Br . C_6 H_2 (NO_2)_3 OH.$$

Vom Bromadditionsprodukt zwei Moleküle Bromwasserstoff zu entziehen gelingt nicht, selbst wenn man im zugeschmolzenen Rohr bei 140° mit alkoholischem Kali erwärmt. Man gelangt also nicht zu der dem Tolan entsprechenden zweiten Verbindung $C_{10} H_6$ Vielmehr wird Acenaphten regenerirt, gerade wie bei dem Versuch von Graebe und Liebermann, die aus Bibromanthracen Anthracen zurückerhielten. Acenaphtylen nimmt nicht mehr als ein Molekül Brom auf. Die Verbindung der Gruppe wird also nicht gelöst wie sich erwarten liess. Der Versuch dem Bromacenaphtylen noch ein Molekül Brom zuzuführen und die Verbindung $C_{10} H_7 Br . Br_2$ zu erzeugen, vorgenommen, ergab eine in schönen orangerothen Blättern krystallisirende Verbindung. Sie besitzt nicht die erwartete Zusammensetzung, sondern die Formel $C_{12} H_6 Br_2$. Sie ist also nach der Gleichung:

$$C_{12} H_7 Br + Br_2 - H Br = C_{12} H_6 Br_2$$

entstanden.

Es wurde constatirt, dass bei der Oxydation jedenfalls keine Naphtalsäure, dagegen wahrscheinlich gebromte Naphtalsäure entsteht. Dadurch wird die Verbindung constituirt:



Schliesslich war es von Interesse zu untersuchen, ob Acenaphten durch Bromsubstitution dieselben Verbindungen liefern könnte, welche durch Addition von Brom zu Acenaphtylen entstehen. Deshalb wurde Acenaphten mit zwei Molekülen Brom in Schwefelkohlenstoff zu-

Digitized by Google

sammengebracht. Man erhält eine in schönen weissen Krystallen auftretende Verbindung von der Zusammensetzung:

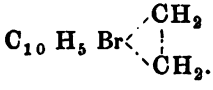
$$C_{12} H_8 Br_6 = C_{12} H_8 Br_2 . Br_4.$$

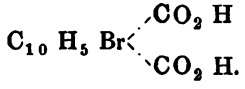
Diese Verbindung entsteht in ähnlicher Weise aus Acenaphten, wie das Bromanthracentetrabromid $C_{14} H_8 Br_2 . Br_4$ aus Anthracen (Graebe und Liebermann).

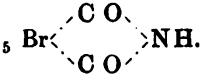
Die Entstehung des Bromacenaphtentetrabromids liesse sich daher durch folgende Gleichung erklären:

$$C_{12} H_{10} + 4 Br = C_{12} H_8 Br_2 + 2 H Br$$
$$C_{12} H_8 Br_2 + Br_2 = C_{12} H_8 Br_2 . Br_4.$$

Es wurde desshalb Acenaphten mit einem Molekül Brom in Aether zusammengebracht, da bei dem vorigen Versuch, das zuerst gebildete Bibromacenaphten sich mit zwei Molekülen Brom verbindet. Unter Bromwasserstoffentwickelung entsteht einfach gebromtes Acenaphten. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln. Schmelzpunkt 52—53°. Um zu entscheiden, wo das Brom in dieser Verbindung sich befinde, wurde mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die erhaltene Säure ist Monobromnaphtalsäure. Das gebromte Acenaphten besitzt also die Constitution:



Monobromnaphtalsäure. 

Die Säure krystallisirt aus Benzol in schönen weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 210°. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht das Imid. 

Dasselbe sublimirt in gelben Säulen. Der Schmelzpunkt liegt jedenfalls über 265°. Die Bromnaphtalsäure bildet ebenfalls ein Anhydrid, das auch schon nach längerer Zeit im Vacuum entsteht. Sie verhält sich darin der Naphtalsäure analog. Der Eintritt des Broms verzögert indess hier die Anhydridbildung. Bei 0.5 Gramm brauchte man 14 Tage.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

Digitized by Google

314. F. C. Lorenz: Darstellungsweise und neue Verbindungen des Stilbens.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Behr und van Dorp haben gezeigt, dass sich beim Ueberleiten von Toluol über glühendes Bleioxyd, neben anderen Kohlenwasserstoffen, Stilben bilde. Hierdurch schien eine Gelegenheit gegeben, diesen interessanten Körper in grösserem Maassstabe darzustellen und etwas weiter als bisher zu untersuchen. Zugleich handelte es sich um Feststellung der Ausbeuten und Untersuchung der Nebenprodukte, welche bei diesem Process entstehen.

Auf Anrathen des Hrn. Professor Liebermann habe ich die Untersuchung aufgenommen, welche zu zwei bisher unbekannten Derivaten des Stilbens geführt hat.

Darstellung des Stilbens: Grössere Mengen Toluol wurden langsam — in 10 Secunden ein Tropfen — über Bleioxyd geleitet, welches in eisernen Röhren bei dunkler Rothgluth erhalten wurde. Mit Hülfe dieses constanten Apparates resultirt ein theils festes, theils flüssiges Destillat. Ersteres besteht hauptsächlich aus Stilben, Letzteres aus einer Lösung von Silben und daneben entstandenen Kohlenwasserstoffen in unverändert übergegangenem Toluol. Nach Abdestilliren des Toluols bleibt ein halbfester Körper zurück, der mit dem erhaltenen festen Destillate vereinigt, ungefähr 18 pCt. des angewandten Toluols ausmacht. Bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man völlig reines Stilben. Dasselbe beträgt ca. 16 pCt. des angewandten Toluols, und im Ganzen wurden bisher 150 Grm. davon verarbeitet.

Die vom Alkohol befreite Mutterlauge des Stilbens wurde der fractionirten Destillation unterworfen und die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen, theils festen, theils flüssigen Destillate getrennt untersucht. Das Resultat dieser Untersuchung war, dass neben Stilben folgende, auf das Bestimmteste nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe entstehen:

1. Diphenyl. Dasselbe verdankt seine Entstehung höchstwahrscheinlich dem Benzol, welches dem angewandten käuflichen Toluol beigemengt war. Der Nachweis geschah durch Ueberführung in Dibromdiphenyl.

2. Phenanthren. Dieser Kohlenwasserstoff fand sich in grösserer Menge in den zwischen 310 und 350° C. übergegangenen Destillaten. Es wurde in das Chinon übergeführt und als solches analysirt.

3. Anthracen. Dasselbe fand sich in geringer Menge in den über der Thermometergrenze siedenden Produkten und wurde durch Ueberführung in Antrachinon und Alizarin nachgewiesen.

4. Flüssige Kohlenwasserstoffe. Dieselben bestehen wahrschein-

Digitized by Google

lich aus Ditolyl, da als einzig fassbares Oxydationsprodukt Benzoësäure erhalten wurde.

Benzyltoluol und Naphtalin konnten trotz wiederholter Prüfung nicht nachgewiesen werden nnd entstehen also bei der Behandlung von Toluol mit Bleioxyd nicht.

Stilbenderivate. Die Behandlung des Stilbens mit Salpetersäure hatte, wie bereits Laurent anführt, bisher immer zu harzigen Körpern geführt. Der Versuch wurde daher in der Weise abgeändert, dass Stilben ohne Erwärmen in Aether gelöst und unter starkem Abkühlen mit rauchender Salpetersäure tropfenweise versetzt wurde. Die heftige Reaction rührt natürlich hauptsächlich von der Einwirkung der Salpetersäure auf den Aether her. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen hatte sich eine in schönen weissen Nadeln krystallisirende Substanz in grossen Krystallrosetten abgeschieden. Als Mengenverhältnisse wurden 7 Grm. rauchende Salpetersäure auf 1 Grm. Stilben angewandt, welches in 26 Grm. Aether gelöst war. Die Ausbeute an der krystallisirten Verbindung beträgt 14 pCt. Die Substanz ist löslich in Eisessig und krystallisirt daraus wieder in Nadeln. Sie schmilzt bei 220° unter Entweichen von rothen Dämpfen, concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in derselben Weise. Sie ist unlöslich in Benzol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff; Brom, nascirender Wasserstoff, Oxydationsgemische wirken nach den bisher angestellten Versuchen schwer ein. Die Analyse dieser neuen Verbindung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden.		Berechnet.
	I.	II.	
pCt. C	65.7	66.2	66.4
pCt. H	4.9	4.7	4.3
pCt. N	14.94	15.14	16.25
pCt. O	14.46	13.96	13.05.

Die gefundenen Zahlen führen zu der Rohformel $C_{14} H_{11} N_3 O_2$, deren berechnete procentische Zusammensetzung ebenfalls oben angegeben ist.

Danach sind 3 Atome Stickstoff und nur 2 Atome Sauerstoff vorhanden; der Stickstoff also keineswegs als Nitrogruppe darin enthalten. Die Bildung des Körpers steht wahrscheinlich mit der Entstehung anderer Oxydationsstufen des Stickstoffs bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aether in Verbindung. Es scheint hier eine neue Klasse von Körpern vorzuliegen, die weiterer, vorbehaltener Untersuchung bedarf.

Kocht man die eben beschriebene schwer lösliche weisse Substanz einige Zeit mit Alkohol, so löst sie sich schliesslich auf und ist dann in eine andere Verbindung verwandelt. Dieselbe krystallisirt beim Verdunsten des Alkohols in schönen seideglänzenden gelben

Digitized by Google

Nadeln. Sie schmilzt unter allmäligem Erweichen zwischen 60 und 70° C. ohne Zersetzung und ist leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Analyse dieser Verbindung ergab:

	Gefunden. I.	Gefunden. II.	Berechnet.
pCt. C	71.9	—	72.4
pCt. H	5.14	—	4.74
pCt. N	8.45	8.52	9.05
pCt. O	14.82	—	13.81.

Diese Zahlen lassen die Rohformel $C_{28} H_{22} N_3 O_4$ zu.

Die Mutterlauge der weissen Substanz, welche aus der Lösung von Stilben in Aether beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhalten wurde, liefert beim Verdunsten des Aethers, Umkrystallisiren aus Eisessig und Abdampfen desselben ein stark nach Bittermandeln riechendes Oel, sowie eine prachtvoll in farblosen grossen Prismen krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunkt zwischen 123 und 125° C. liegt.

Die Formeln der neuen Verbindungen sind bisher nur aus der Analyse ermittelt und daher als vorläufige zu betrachten.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

315. C. Liebermann: Ueber die aus aromatischen Oxyverbindungen und salpetriger Säure entstehenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 18. Juli; vorgetr. in der Sitzung vom 27. Juli vom Verfasser.)

Im Verfolg ihrer schönen Entdeckung des Nitrosophenols haben Baeyer und Caro[1]) die interessante Thatsache festgestellt, dass der vor Kurzem[2]) von mir aus Phenol und salpetrigsäurehaltiger (conc.) Schwefelsäure gewonnene Farbstoff sich direct aus Nitrosophenol beim Zusammenbringen mit Phenol und conc. Schwefelsäure bildet. Sie glauben durch diese Reaction der Frage nach der Constitution der von mir beschriebenen Farbstoffgruppe näher zu kommen und stellen für den Phenolfarbstoff die Formel $N\begin{cases} C_6 H_4 (OH) \\ C_6 H_4 (OH) \\ OH \end{cases}$ auf.

Hierdurch sehe ich mich gegen meinen Wunsch genöthigt, meine bei Fortführnng der Untersuchung gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 963.
[2]) Diese Berichte VII, S. 247.

Digitized by Google

Nicht so glücklich, genügende theoretische Anhaltspunkte oder solche Derivate der in Rede stehenden Farbstoffe aufzufinden, welche deren Constitution klar machen können, habe ich mich bisher mit der mühsameren Aufgabe befassen müssen, auf analytischem Wege die Zusammensetzung derselben zu ermitteln. Obwohl dieses Ziel wegen der überraschenden Schnelligkeit und Präcision dieser Farbstoffbildungen leicht erreichbar erscheint, ist dies thatsächlich keineswegs der Fall, indem unter sehr wenig abweichenden Bedingungen verschiedene, oder ein Gemisch mehrerer sehr schwer trennbarer Verbindungen entstehen. Da diese Farbstoffe nicht krystallisiren, so ist man auf andere Kennzeichen der Reinheit angewiesen. Durch gehörige Uebung gelingt es, am besten aus den Farbtönen der alkalischen Lösungen, reine von unreinen Substanzen zu unterscheiden. Für die Darstellung reiner Verbindungen ist es nöthig, Temperatur- und Mengenverhältnisse auf's Genaueste einzuhalten und in öfter wiederholten kleineren Operationen statt im Grossen zu arbeiten.

Ich habe mich zunächst auf die Feststellung des Phenol-, Orcin- und Thymolfarbstoffs beschränkt. Jeder derselben erfordert bei der Darstellung besondere Vorsichtsmassregeln.

Als Reagens wurde bei Allen reine, mit 5 pCt. salpetrigsaurem Kali versetzte Schwefelsäure angewendet. Von jedem Farbstoff wurden aus verschiedenen Darstellungen herrührende Substanzen analysirt.

Phenolfarbstoff.

5 Grm. Phenol werden mit ihrem gleichen Volumen conc. Schwefelsäure unter guter Abkühlung gemischt, um die Bildung von Phenolparasulfosäure zu verhindern. Die Menge des nöthigen Reagens beträgt 20 Grm. Dieses wird unter Umschütteln in solchen Antheilen zugesetzt, dass die Temperatur dauernd auf 40—50° steigt, ohne sie wesentlich zu überschreiten. Die Phenollösung wird zuerst braun, dann schön blau. Die Operation dauert für die gegebenen Mengenverhältnisse ungefähr ½ Stunde. Zuletzt tritt gewöhnlich schwache Gasentwicklung ein. Nach dem Erkalten wird die schwefelsaure Lösung unter gutem Umrühren in viel kaltes Wasser eingetragen; filtrirt, auf Porzellan abgesaugt, im Exsiccator getrocknet; die so behandelte Substanz kann ohne Veränderung bei 130° getrocknet werden. Der Farbstoff stellt ein braunes Pulver dar; in Alkohol ist er leicht löslich, Alkalien lösen ihn mit rein königsblauer Farbe.

Seine Zusammensetzung stimmt nahezu mit $C_{18}H_{15}NO_3$. Er ist also entstanden nach der Gleichung:

$$3\,C_6H_6O + NO_2H = C_{18}H_{15}NO_3 + 2\,H_2O$$

und er besitzt also nicht die von Baeyer und Caro angenommene Formel $C_{12}H_{11}NO_2$.

Digitized by Google

Orcinfarbstoff.

10 Grm. Orcin, 10 Grm. SO_4H_2, 40 Grm. allmählig zuzusetzen-Reagens. Die Lösung muss schön purpurroth werden. In viel Wasser gegossen, rein orangerother Niederschlag. Alkalilösung purpurn mit starker Zinnoberfluorescenz. Nach mehrtägigem Auswaschen in Alkohol gelöst, filtrirt, verdunstet. Prächtig kantharidengrünglänzende Masse. Bei 100° getrocknet, ist er $C_{21}H_{18}N_2O_6$ zusammengesetzt. Er entsteht nach der Gleichung:

$$3\,C_7H_8O_2 + 2\,NO_2H = C_{21}H_{18}N_2O_6 + 4\,H_2O.$$

Dieser Farbstoff ist also homolog zu Weselsky's Diazoresorcin, welches sich nach der Gleichung bildet:

$$3\,C_6H_6O_2 + 2\,NO_2H = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 4\,H_2O.$$

Bei der Behandlung des Orcins erhält man meist mehrere Farbstoffe, welche in Alkohol verschieden löslich sind. Der in Alkohol schwer lösliche Theil giebt eine blauviolette alkalische Lösung mit brauner Fluorescenz. Er enthält weniger Stickstoff. Seine Zusammensetzung habe ich noch nicht sicher ermittelt. Auch der von Weselsky vor Kurzem [1]) beschriebene Orcinfarbstoff besitzt eine andere Zusammensetzung.

Thymolfarbstoff.

10 Grm. sehr fein gepulvertes Thymol, 10 Grm. SO_4H_2, 30 bis 40 Grm. Reagens. Der Zusatz des Reagens muss sofort nach dem Mischen mit Schwefelsäure geschehen, da sich sonst eine Thymolsulfosäure bildet, welche der Reaction einen anderen Verlauf giebt. Grüne, dann blaue Lösung, in der die Gasentwicklung vermieden werden muss. Nach Beendigung mit dem doppelten Volum conc. Schwefelsäure vermischt, einige Stunden stehen lassen, damit etwa noch vorhandenes Thymol in die Sulfosäure übergeht. Durch Eintragen in sehr viel Wasser gefällt, filtrirt und vollkommen ausgewaschen. Violette harzige Masse, in Alkohol mit schön violettrother Farbe löslich. Alkoholische oder ätherische Lösung verdunstet, 5 — 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei sie schmilzt. Zusammensetzung

$$C_{30}H_{36}N_2O_4.$$

Der Thymolfarbstoff bildet sich demnach nach der Gleichung:

$$3\,C_{10}H_{14}O + 2\,NO_2H = C_{30}H_{36}N_2O_4 + 3\,H_2O.$$

Aus diesen Daten ergiebt sich, dass die bisher untersuchten Farbstoffe durch Vereinigung dreier Moleküle der aromatischen Oxyverbindungen mit einem oder zwei Molekülen salpetriger Säure unter Austritt von Wasser entstehen. Meine Analysen in Verbindung mit der von Baeyer und Caro beobachteten Bildung des Phenolfarbstoffs aus Nitrosophenol können einen Anhaltspunkt für die Constitution

[1]) Diese Berichte VII, 489.

Digitized by Google

dieser Verbindungen geben. Ich habe mich zunächst durch Wiederholung des Baeyer-Caro'schen Versuchs überzeugt, dass der nach ihnen erhaltene Phenolfarbstoff mit dem meinigen identisch ist. Auch habe ich beobachtet, dass Nitrosophenol, mit Orcin (oder Resorcin) und Schwefelsäure zusammengebracht, äusserlich denen ganz ähnliche Farbstoffe liefert, welche man bei Einwirkung meines Reagens auf ein Gemisch von Phenol und Orcin (resp. Resorcin) erhält.

Dass meine Farbstoffe in zweiter Phase entstehen, hatte auch ich schon aus dem aufeinanderfolgenden Eintreten zweier ganz verschiedener Färbungen bei ihrer Bildung geschlossen.

Für die Constitution dieser Verbindungen ergeben sich wesentlich zwei mögliche Annahmen: Entweder können sie ganz nach Art der Phtaleïne gebildet sein, indem ein Molekül der nitrosirten aromatischen Oxyverbindung die Rolle der Säure übernimmt und mit zwei nicht substituirten Molekülen zum Farbstoff zusammentritt, z. B.:

$$C_6H(NO)_2\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases} + 2\,C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\OH\end{cases}$$

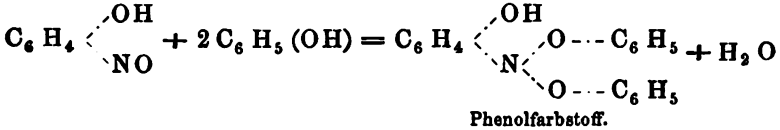
Binitrosoorcin.

$$= C_6H(NO)_2\begin{cases}CH_3\\O\cdots C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}\\O\cdots C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\end{cases}\end{cases} + 2\,H_2O$$

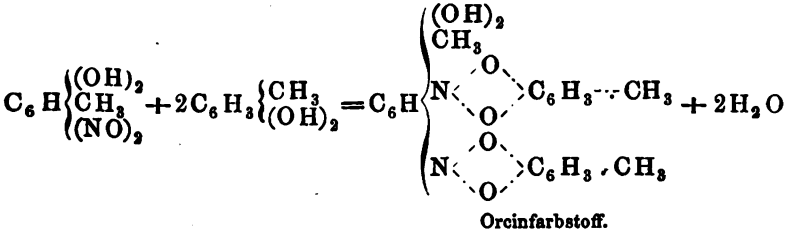
Orcinfarbstoff.

Da aber die viel stärker saure Pikrinsäure derartige Verbindungen nicht bildet, so empfiehlt es sich wohl mehr, den Grund der Entstehung dieser Farbstoffe in die Nitrosogruppe zu verlegen.

Beim Zutritt zweier Moleküle der Oxyverbindung zur nitrosirten Verbindung würde nach dieser Anschauung der Sauerstoff der Nitrosogruppe ganz oder theilweise als Wasser entzogen, was zu folgenden Constitutionsbeziehungen meiner Farbstoffe führen würde:

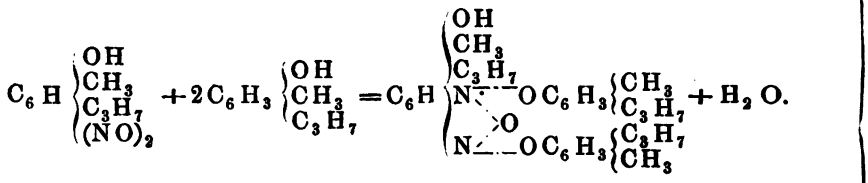


Phenolfarbstoff.



Orcinfarbstoff.

Digitized by Google



Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen, welche vorbehalten bleibt, wird wohl eine Entscheidung dieser Fragen zulassen.

---

316. C. Liebermann: Ueber Xylindeïn.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Xylindeïn heisst ein früher von Fordos und von Rommier schon kurz untersuchter grüner Farbstoff, welcher sich unter dem pathologischen Einfluss von *Peziza aeruginosa* in absterbendem Holz von Buche, Eiche und Birke oft mit solcher Intensität entwickelt, dass man zuweilen grössere Holzblöcke von durchweg dunkelblaugrünem Ansehen erhalten kann.

Die Ansicht, dass man es hier wohl mit dem Umwandlungsprodukt eines vielen Hölzern gemeinsamen chemischen Bestandtheils zu thun habe, und dass der Farbstoff vielleicht zum Cörulignon in Beziehung stehe, hat mich zur Aufnahme der Untersuchung veranlasst. Eine grössere Menge des grünen Holzes habe ich aus den Wäldern um Königsbronn (Würtemberg) durch gütige Vermittlung des Hrn. Lettenmayer erhalten.

Die Extraction der relativ nicht unbedeutenden Farbstoffmenge ist wegen der Schwerlöslichkeit des Farbstoffs sehr schwierig; die früher angewendeten bezüglichen Methoden haben meiner Ansicht nach einen ganz unreinen Farbstoff geliefert. Auch stimmen die früher angegebenen Eigenschaften mit den von mir beobachteten nur unvollkommen überein. Namentlich ist mein Farbstoff viel schwerer löslich. Ich war genöthigt, das Holz mit Phenol (in der Kälte) auszuziehen. Hierin löst sich der Farbstoff mit rein dunkelgrüner Farbe auf, und wird daraus durch Zusatz von Alkohol oder Aether in dunkelgrünen Flocken gefällt.

Unter der Luftpumpe getrocknet enthielt die Substanz 58.65 pCt. C, 5.66 pCt. H und 2.45 pCt. N; die einzige früher von Rommier ausgeführte Analyse hatte 50.23 pCt. C, 5.33 pCt. H und 2.63 pCt. N ergeben. Der geringe Stickstoffgehalt würde ein äusserst hohes Atomgewicht des Farbstoffs anzeigen und macht es daher wahrscheinlich, dass die Substanz selbst stickstofffrei und nur mit einem stickstoffhaltigen Körper verunreinigt ist.

Digitized by Google

Es ist mir gelungen, den Farbstoff in hübsch krystallisirtem Zustand zu erhalten. Man löst dazu die aus Phenol gefällte und auf Porzellan abgesaugte Substanz in möglichst wenig 50° warmem Phenol wieder auf und filtrirt durch einen Warmwassertrichter. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle sind kleine, stark kupferglänzende, vierseitige Plättchen, welche mit Phenol, dann mit Aether gewaschen in Glanz und Farbe dem Cörulignon oder sublimirtem Indigo nicht unähnlich sehen.

Sie sind in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; in conc. Schwefelsäure mit grasgrüner, in Phenol und Anilin mit schön dunkelgrüner Farbe löslich. Die Zusammensetzung der bei 110° getrockneten Substanz wurde gefunden: 65.48 pCt. C., 4.71 pCt. H und 1.0 pCt. N, woraus sich ergiebt, dass der geringe Stickstoffgehalt nur accessorisch sein kann. Die früher analysirte Fällung durch (wässrigen) Alkohol ist wahrscheinlich ein Hydrat dieser Substanz.

Ich bin bisher nicht in der Lage, irgend welche Formel für die Verbindung aufzustellen und behalte mir weitere Untersuchung vor.

Berlin. Organ. Laborat. der Gewerbe-Akademie.

---

317. St. Cannizzaro und Amato: Ueber die Wirkung von Jodwasserstoff auf Santonsäure und über Metasantonin.

(Eingegangen am 16. Juli, vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann)

Indem ich eine kurze Notiz über die Fortsetzung meiner Untersuchungen über Santonsäure mittheile, kann ich nicht umhin, einige Betrachtungen über die für mich unangenehme Thatsache anzustellen, die in diesen Berichten VII, S. 1471 mitgetheilt ist, wo Hr. Blomstrand in seiner Correspondenz aus Lund erzählt, dass Hr. Hvoslef schon im Jahre 1863 in einer Zeitschrift in Christiania *(Förhandlingar vid Skandinaviska Naturforskaremötat* S. 304) das Vorhandensein und die Eigenschaften der Santonsäure beschrieben hat. Mich hat wahrlich die Gleichgültigkeit überrascht, mit der Hr. Hvoslef sich der Thatsache fügte, dass die von ihm entdeckte Substanz den Chemikern von beinahe ganz Europa unbekannt blieb, ohne dass er sich die Mühe gegeben hätte, sie in einem mehr gelesenen Journal oder in einem zugänglicheren Buche zu veröffentlichen.

Obwohl ich noch nicht die Behauptung Blomstrand's habe näher prüfen können, und aus seinen Worten nicht recht verstanden habe, wie Hr. Hvosleff die Bildung der Santonsäure interpretirt, zweifle ich nicht, dass er genau denselben Körper in Händen gehabt, den Sestini und ich in unseren Untersuchungen über Santonin beschrieben haben. Daraus folgt, dass nicht so sehr die Eigenliebe,

Digitized by Google

die auch durch spätere Prioritätsforderungen zufriedengestellt werden kann, als vielmehr die Liebe für seine eigenen Collegen und das Gesammtinteresse für den raschen Fortschritt unserer Wissenschaft die Chemiker veranlassen sollte, die von ihnen gefundenen Thatsachen nicht in Zeitschriften geheim zu halten, welche in die Hände der meisten Chemiker nicht gelangen können.

Hätte Hr. Hvosleff nicht so gehandelt, so hätten Sestini und ich, die wir seit längerer Zeit über Santonin arbeiteten, zugleich mit der grossen Mehrheit der Chemiker seine Arbeit gekannt; wir hätten uns die grosse Mühe erspart, auf alle mögliche Weise die Wirkung der Basen auf das Santonin zu studiren, und hätten statt dessen unsere Zeit zu weiteren Untersuchungen über die Constitution der Santoninderivate verwendet, indem wir von der Santonsäure ausgegangen wären, wie Amato und ich es jetzt gethan haben, in einer Arbeit, von der wir hier eine vorläufige Mittheilung geben:

Die Formel der Santonsäure und der Umstand, dass sie einbasisch ist, haben in uns die Idee hervorgerufen, dass sie ein Carboxyl und zwei alkoholische Hydroxyle enthält, also der Formel $\begin{matrix} C^{14}H^{17}(OH)^2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$ entspricht, und dass sie durch Einwirkung von Jodwasserstoff in $C^{15}H^{20}O^2 = \begin{matrix} C^{14}H^{19} \\ | \\ COOH \end{matrix}$ übergehen muss.

Diese Meinung wurde durch das Experiment nicht bestätigt. Wir konnten in einer langen Reihe von Versuchen die Art der Einwirkung des Jodwasserstoffs noch so sehr variiren, es ist uns nie gelungen, die erwartete Säure zu erhalten. Der Jodwasserstoff hat entweder gar keine Wirkung, oder er bringt ohne Zwischenstufen eine ölige, flüchtige Substanz hervor, die ein Gemisch von einem Kohlenwasserstoff und einem Jodür ist.

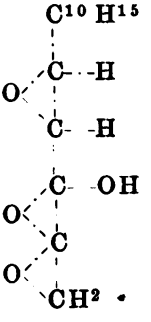
Der Kohlenwasserstoff ist leichter als Wasser, siedet bei einem Druck von 5 Millimeter Quecksilber bei 110 bis 112° und unter dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke zwischen 235 und 245°. Verschiedene Portionen, die zwischen diesen Temperaturgraden aufgefangen wurden, zeigten dieselbe Zusammensetzung und beinahe dieselbe Dampfdichte, welche zur Formel $C^{15}H^{26}$ führt. Es scheint, dass Beimengung einer kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs $C^{15}H^{24}$, der von der Zersetzung des Jodürs herrührt, die Ursache des etwas veränderlichen Siedepunktes ist.

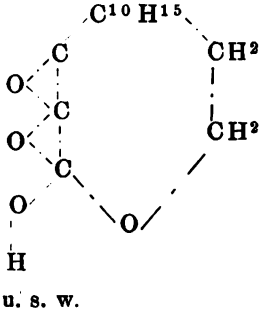
Das Jodür siedet bei 5 Millimeter Quecksilberdruck zwischen 143 und 145° unter geringer Zersetzung; bei dem gewöhnlichen atmosphärischen Drucke zersetzt es sich gröstentheils, entwickelt dabei Jodwasserstoff und verwandelt sich in einen Kohlenwasserstoff, der der

Digitized by Google

Formel $C^{15}H^{24}$ zu entsprechen scheint. Die Zusammensetzung dieses Jodürs nähert sich sehr der Formel $C^{15}H^{25}J$, welche wir durch das Studium der Derivate näher zu prüfen unternommen haben.

Die directe Verwandlung der Santonsäure in $C^{15}H^{26}$ und besonders in $C^{15}H^{25}J$ haben das Vorkommen eines Carboxyls und zweier alkoholischen Hydroxyle in ihr zweifelhaft gemacht und statt dessen die Idee in uns wachgerufen, dass die Zusammensetzung der Santonsäure etwa durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt wird:





u. s. w.

Ich suche nun mit Amato eine Reihe von Thatsachen zu sammeln, um diese und ähnliche Hypothesen zu discutiren, und in Gemeinschaft meiner andern zwei Assistenten studire ich Patchouli- und Cubeben-Essenz, in der Hoffnung so Material zu erlangen zur Erklärung der Zusammensetzung der 15atomigen Kohlenstoffverbindungen, welche wie die 10atomigen für die Pflanzenphysiologie von grosser Bedeutung sind.

Nachdem ich mehrere Tage lang in einem Apparate mit Rückflusskühler Santonsäure mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor gekocht, dann von Zeit zu Zeit mit Wasserdampf die gebildete ölige Substanz destillirt, dann um den Phosphor zu trennen, die saure Flüssigkeit filtrirt und durch Destillation bis auf $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Volums eingeengt, endlich das Residuum mit kohlensaurem Natron gesättigt hatte: trennte sich eine krystallisirte Masse ab, welche durch Waschen mit Kalilauge und Wasser und mehrmalige Crystallisation aus Alkohol ganz rein gewonnen wurde. Sie krystallisirt in Nadeln und Prismen, welche sehr gut bestimmbar sind, schmilzt bei 160.5 unter dem Drucke von 10 Millimeter Quecksilber; destillirt ohne Aenderung zwischen 238 und 240°; ist in Aether, in Alkohol und später auch in Wasser, besonders in warmem Wasser löslich. Sie verändert sich nicht an der Luft und am Tageslichte; in einer siedenden Kalilösung löst sie sich wie in Wasser und krystallisirt beim Abkühlen aus. Sie hat nach aller Wahrscheinlichkeit die Formel des Santonins $C^{15}H^{18}O^3$ und wir nennen sie vor der Hand deshalb Metasantonin.

Digitized by Google

Es ist klar, dass sie sich durch Elimination von Wasser aus der Santonsäure bildet. Sie bildet sich nicht in der ersten Periode der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auf Santonsäure, sondern erst nach einigen Tagen und so lange noch Santonsäure vorvorhanden ist, die sich nicht in Kohlenwasserstoff und Jodid verwandelt hat.

St. Canizzaro.

Chemisches Institut der k. Universität in Rom.

---

318. W. Weith und R. Bindschedler: Ueber eine neue Bildungsweise der Phtalsäure.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In der unter der Leitung des Einen von uns stehenden Alizarinfabrik (Bindschedler u. Busch in Basel) wurden gelegentlich der Darstellung von Anthrachinonsulfosäure beträchliche Mengen eines in grossen, farblosen Nadeln sublimirenden Körpers erhalten, der sich in siedendem Wasser löste und daraus in glänzenden Schuppen krystallisirte. Letztere erwiesen sich bei näherer Untersuchung als Phtalsäure. Der Schmelzpunkt der Säure wurde zu 182° gefunden, bei höherer Temperatur fand Wasserdampfentwickelung statt und sublimirten lange farblose Nadeln von Phtalsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt genau bei 129° lag. Die Identität mit Phtalsäureanhydrid wurde überdiess durch eine Analyse bestätigt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_4 O_3$.
Kohlenstoff	64.56 pCt.	64.86 pCt.
Wasserstoff	2.72 -	2.70 -

Das Anhydrid löste sich nicht in kalter, leicht in siedender Sodalösung, die daraus abgeschiedende Säure zeigte wieder die charakteristischen Schmelzerscheinungen der Phtalsäure. Durch Neutralisiren der Säure mit Doppelspathpulver wurde das Calciumsalz dargestellt. Es krystallirte in farblosen glänzenden Prismen, die schon auf dem Wasserbade den grössten Theil ihres Krystallwassers verloren und bei 160° getrocknet, genau die Zusammensetzung des Calciumphtalats hatten:

	Gefunden.	Berechnet für $C_8 H_4 Ca O_4$.
Calcium	19.68 pCt.	19.60 pCt.

Auch das Bariumsalz verhielt sich in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung genau wie es Th. Hermann vom Bariumphtalat beschreibt. Durch Sublimation des Ammonsalzes wurden leichte, farblose Blättchen von Phtalimid erhalten, die aus Wasser in zolllangen, farblosen Nadeln anschossen.

Digitized by Google

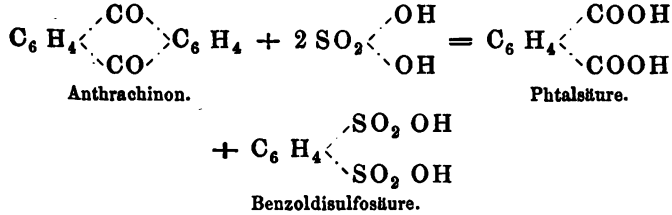
Was die näheren Umstände angeht, unter denen die Phtalsäure, resp. ihr Anhydrid, sich bildet, so wurde dasselbe als Nebenprodukt beim Erhitzen von 1 Theil gereinigtem Anthrachinon mit 3—4 Theilen rauchender Schwefelsäure auf 270° erhalten. Der Prozess wird in einem Kessel vorgenommen, der mit einem Abzugsrohr versehen ist; in letzterem verdichtet sich das Anhydrid. Seine Menge beträgt oft bis zu 10 pCt. vom Gewicht des angewandten Chinons. Letzteres wird vor der Umwandlung in Sulfosäure, durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 130°, Auskrystallisiren lassen und Auswaschen gereinigt.

Da es nicht unmöglich erschien, dass die Phtalsäure vielleicht von vornherein dem Anthrachinon beigemengt war, behandelten wir eine grössere Menge des Chinons, wie es die Fabrik anwendet mit siedender Sodalösung, es ging in dieselbe, wie wir uns durch sorgfältige Prüfung überzeugten keine Spur von Phtalsäure über.

Um direkt zu beweisen, dass die Phtalsäure wirklich durch die Einwirkung der heissen Schwefelsäure auf Anthrachinon sich bildet, haben wir zu einem Versuche im kleineren Massstabe völlig reines Anthrachinon angewandt. Dasselbe war aus ganz reinem Anthracen in gewöhnlicher Weise dargestellt und durch Sublimation gereinigt worden. Es bildete hellgelbe, fast farblose Nadeln, die sich als frei von Phtalsäure erwiesen und den richtigen Schmelzpunkt des Anthrachinons (275°) besassen. Dasselbe wurde mit 4 Theilen rauchender Schwefelsäure im Oelbade während 6 Stunden auf 270° erhitzt. Es fand Entwickelung geringer Mengen von schwefliger Säure statt, und es sublimirten farblose, zolllange Nadeln, die nach Schmelzpunkt (129°) und übrigen Eigenschaften sich als Phtalsäureanhydrid erwiesen. Sie lösten sich in heisser Natriumcarbonatlösung und durch Ansäuren und Ausschütteln mit Aether konnte reine Phtalsäure erhalten werden, die durch ihre Eigenschaften, sowie die ihrer Salze leicht zu charakterisiren war. Ihre Menge betrug 8—9 pCt. vom Gewicht dss angewandten Anthrachinons.

Es darf wohl diese Bildung der Phtalsäure als directer Beweis für die, jetzt gewiss allgemein adoptirte, Auffassung des Anthrachinons als Keton der Phtalsäure betrachtet werden.

Der mit der Bildung der Anthrachinonsulfosäuren parallel laufende Vorgang findet seinen einfachsten Ausdruck in der Gleichung:



Digitized by Google

Entsteht bei dieser Reaction wirklich eine Benzoldisolfosäure, und wird dieselbe unter den bei der Umwandlung der Anthrachinondisulfosäure in Alizarin herrschenden Bedingungen in ein Dioxybenzol verwandelt, so müsste letzteres in den nach dem Ausfällen des Alizarins resultirenden Mutterlaugen[1]) aufzufinden sein. Wir sind mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Zürich, den 24. Juli 1874.

---

319. E. Erlenmeyer und O. Sigel: Ueber das Nitril und das Amid der Hydroxycaprilsäure und das Amid der Amidocaprylsäure.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Als wir neulich[2]) über die Hydroxycaprylsäure berichteten, hatten wir zwar das Nitril dieser Säure als Zwischenprodukt erhalten, aber nicht näher untersucht. Man gewinnt es ziemlich leicht rein, als eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, die auf Wasser schwimmt und darin nur sehr wenig löslich ist, sich dagegen sehr leicht in Alkohol und in Aether löst.

Mit rauchender Salzsäure bildet das Nitril unter starker Wärmeentwicklung eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei von weissen atlasglänzenden Krystallblättchen erstarrt. Die Analyse und das Verhalten dieser Krystalle liessen sie als das Amid der Hydroxycaprylsäure erkennen, dessen Bildung sich nach folgenden Gleichungen vollzieht:

1. C_6H_{13} — $CH.O$ + CNH = C_6H_{13} — $CHOH$ — CN

Oenanthol. Hydroxycaprylsäurenitril.

2. C_6H_{13} — $CHOH$ — CN + H_2O = C_6H_{13} — $CHOH$ — $CONH_2$

Hydroxycaprylsäureamid.

---

[1]) Bei einer vorläufigen Untersuchung dieser Laugen, haben wir leicht Benzoësäure in merklicher Menge isoliren können. Die Säure wurde durch Schmelzpunkt (120°) sowie Beobachtung der Eigenschaften und Reactionen charakterisirt. Ihr Auftreten ist selbstverständlich; es kann diese Säure sowohl aus zunächst gebildeter Phtalsäure als auch durch Zersetzung von Anthrachinon durch Alkali (Graebe und Liebermann, Ann. Chem. Pharm. Bd. 160, S. 180) entstanden sein.

[2]) Diese Berichte VII, S. 697.

Digitized by Google

Der neue Körper schmilzt bei 150°, ist in Wasser sehr wenig, leichter löslich in Alkohol und in Aether.

Das Nitril der Amidocaprylsäure konnten wir bis jetzt nicht im Zustand vollkommener Reinheit gewinnen, da sich bei der Einwirkung von Blausäure auf Oenantholammoniak neben dem ölförmigen Hauptprodukt immer braune flockige Nebenprodukte bilden.

Um das Amid der Amidocaprylsäure darzustellen, wurde das rohe Nitril bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Salzsäure behandelt. Es bildete sich nach und nach ein Krystallbrei, der beim Uebergiessen mit Ammoniak zum grösseren Theil in Lösung ging. Die filtrirte Lösung gab an Aether eine stark alkalisch reagirende Basis ab, welche sehr begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrige Lösung der Basis scheiden sich in Wasser schwer lösliche Krystalle aus, welche das orthokohlensaure Salz des Amidocaprylsäureamids zu sein scheinen; wenigstens sprechen dafür die Resultate, welche bei der Kohlen-, Wasser- und Stickstoff- und bei der Kohlensäurebestimmung erhalten wurden. Das salzsaure Salz ist krystallisirt, bildet aber mit Platinchlorid kein Doppelsalz.

319a. Dieselben: Ueber ein wahres Leucinsäurenitril und die daraus entstehende Leucinsäure.

Durch Vereinigung von Blausäure mit Amylaldehyd (aus Gährungsalkohol) haben wir ein wahres Leucinsäurenitril erhalten, das sich sehr wesentlich von dem von Bopp entdeckten sogenannten Leucinsäurenitril unterscheidet.

Das wahre Nitril stellt ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel dar, das auf Wasser schwimmt, aber darin nicht unlöslich ist. Mit Alkohol und mit Aether lässt es sich in jedem Verhältniss mischen. Bei der Wärme des Wasserbades erleidet es keine Veränderung, aber es lässt sich nicht destilliren, da es sich bei höherer Temperatur in Blausäure und Amylaldehyd spaltet. An Wasser giebt es keine Blausäure ab, wohl aber an Kalilauge und an Sodalösung.

Die Kohlen-, Wasser- und Stickstoffbestimmungen gaben Zahlen, welche mit den für die Formel $C_6 H_{11} NO$ berechneten genau stimmen.

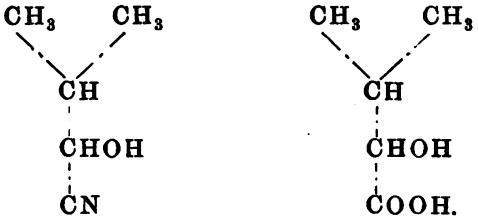
Durch rauchende Salzsäure wird es ganz glatt in Salmiak und Leucinsäure zersetzt.

Diese letztere scheidet sich bei Zusatz von Wasser als Oel aus, das in der Salmiaklösung untersinkt. Durch Zusatz von festem Salmiak zu der über dem Oele stehenden Flüssigkeit, wird noch mehr Leucinsäure in öligen Tropfen ausgeschieden. Durch Aether lässt sich die Säure ausziehen und so von dem Salmiak trennen.

Digitized by Google

Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein Syrup, der nach und nach grosse durchsichtige Krystallblätter absetzt, welche bei der Analyse Zahlen ergaben, wie sie die Formel $C_6 H_{12} O_3$ der Leucinsäure verlangt. In Wasser, Alkohol und Aether ist die Säure leicht löslich.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Constitution unseres Leucinsäurenitrils und der daraus entstehenden Leucinsäure durch folgende Formeln auszudrücken ist:



Da es von höchstem Interesse ist, die Constitution der Leucinsäuren verschiedenen Ursprungs näher kennen zu lernen, so haben wir deren Darstellung und Untersuchung in Angriff genommen.

Ausführlichere Mittheilung über die obigen Verbindungen behalten wir uns vor, in Liebig's Annalen zu geben.

---

320. E. Erlenmeyer: Ueber die relative Constitution der Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Am 4. Juli dieses Jahres habe ich der mathem.-physikalischen Classe der k. bayer. Akademie folgende Notiz vorgelegt:

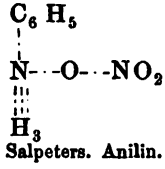
„Die von Peter Griess im Jahre 1858 entdeckten Diazokörper sind schon mehrfach Gegenstand theoretischer Untersuchung gewesen. Ich selbst habe mich im Jahre 1861 und 1863 über die Rolle, welche der Stickstoff in denselben spielt, ausgesprochen. Weiter haben Kolbe, Butlerow, Griess und besonders Kekulé Betrachtungen über die Constitution der Diazokörper angestellt, und wie es scheint, sind die bestimmter formulirten Anschauungen des letzteren ziemlich allgemein adoptirt worden.

Durch das Studium der inzwischen bekannt gewordenen Thatsachen bin ich auf eine Betrachtungsweise geführt worden, welche ich, da sie von den bisherigen nicht unerheblich verschieden ist, aber den Thatsachen besser als diese zu entsprechen scheint, mitzutheilen mir erlauben möchte.

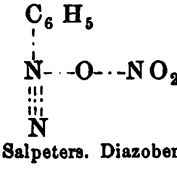
Die Diazokörper erscheinen mir als Ammoniumverbindungen von der allgemeinen Formel:

Digitized by Google

Z. B. das salpetersaure Diazobenzol steht nach meiner Ansicht zu dem salpetersauren Anilin in folgender einfachen Beziehung:

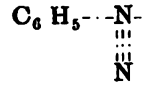
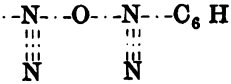


Salpeters. Anilin.

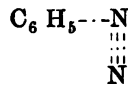


Salpeters. Diazobenzol.

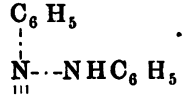
d. h. bei der Reaction der Salpetrigsäure auf das salpetersaure Anilin werden 3 Wasserstoffatome des Phenylammoniums durch 1 Stickstoffatom substituirt. Salpetersäureradical wie Phenyl bleiben mit dem Stickstoffatom des Anilins verbunden.

Freies Diazobenzol ist entweder ein Ammoniumoxydhydrat:  oder dessen Anhydrid 

Die Kalium- und die anderen Metallverbindungen sind gemischte Basenanhydride, z. B.:



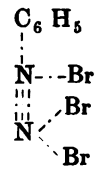
Die Diazoamidoverbindungen haben folgende Constitution, z. B.:



Diazoamidobenzol.

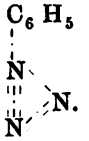
Sie entstehen bei der directen Einwirkung der Salpetrigsäure auf die Amidoverbindung, in unserem Falle auf Anilin, indem sich zunächst eine gewisse Menge salpetrigsaures Salz bildet, auf welches dann weitere Salpetrigsäure diazotisirend einwirkt; die so erzeugte salpetrigsaure Diazoverbindung wird dann durch einen anderen Theil der Amidoverbindung in derselben Weise wie das salpetersaure Diazobenzol durch Anilin in Diazoamidobenzol umgesetzt.

Dem Diazobenzolhyperbromid schreibe ich folgende Constitution zu:

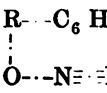
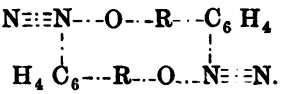


Digitized by Google

und dem daraus durch Ammoniak entstehenden Diazobenzolimid die folgende:



Die Diazoverbindungen der Sulfonsäuren und Carbonsäuren sind natürlich auch, wie die Amidosäuren selbst, Ammoniumsalze und zwar je nach der näheren oder entfernteren Stellung der ursprünglichen NH_2- und Sulfoxyl- oder Carboxylgruppe vielleicht:

entweder  oder 

Aehnlich sind die substituirten Diazophenole constituirt."

Mein Freund Fittig, dem ich einen Separatabdruck dieser Notiz zugeschickt hatte, macht mich darauf aufmerksam, dass bereits in diesen Berichten IV, S. 786 dieselben Formeln für die Diazokörper von A. Strecker entwickelt seien, was mir vollständig entgangen war.

Wenn ich nun auch in meiner Notiz die in Rede stehende Anschauungsweise weiter ausgeführt habe, als Strecker, so hat er doch den Grundgedanken derselben zuerst ausgesprochen und ihm gehört ohne Frage die Priorität.

Aber gerade der Umstand, dass auch Strecker die dreifache Bindung der beiden Stickstoffatome in den Diazokörpern für denkbar hielt, erhöht meinen Muth, diese Betrachtungsweise zu einer eingehenden Prüfung zu empfehlen.

München, den 28. Juli 1874.

---

321. Louis Henry: Ueber Acroleïnbibromid.

(Eingegangen am 30. Juli.)

In No. 11 dieser „Berichte" befindet sich eine Mittheilung von Hrn. Linnemann über die Allylverbindungen und die Acrylsäure.

Am Schlusse dieser Mittheilung (SS. 868 und 869) beschäftigt sich Hr. Linnemann beiläufig mit den Chlor- und Brom-Additionsprodukten des Acroleïns.

Vor einigen Monaten beschäftigte ich mich mit diesen Verbindungen, im Verlaufe von Untersuchungen über das Acroleïn, die ich in Gemeinschaft mit meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bisschopinck unternahm.

Die Mittheilung von Hrn. Linnemann bestimmt mich, heute beiläufig zu veröffentlichen, was ich betreffs des Bibromids $(C_3 H_4 O) Br_2$ beobachtet habe.

Digitized by Google

Ich hatte gehofft, diesen Körper mit Salpetersäure oxydiren und ihn in Bibrompropionsäure, $C_3 H_4 Br_2 O_2$ umwandeln zu können. Durch diese Reaction wären die Constitution des Acroleïns und die Formel für dasselbe bestimmt gewesen. — Dies ist mir nicht gelungen.

Das Bibromid $(C_3 H_4 O) Br_2$ polymerisirt sich in Berührung mit Salpetersäure von mittlerer Stärke leicht, ohne sich zu oxydiren.

Dieses Bibromid $[(C_3 H_4 O) Br_2]_n$ ist ein schöner, fester Körper, der aus heissem Wasser in glänzenden Blättern, und durch Verdunstung, in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen krystallisirt.

In kaltem Wasser ist das Produkt sehr wenig löslich, in warmem Wasser und namentlich in Alkohol löst es sich viel leichter. Es schmilzt bei + 59° C.

Die mit Salzsäure gesättigte, alkoholische Lösung liefert ein Produkt, welches dichter als Wasser und in demselben unlöslich ist; ohne Zweifel entspricht diesem Körper die Formel:

$$C_3 H_4 Br \begin{cases} C_2 H_5 O \\ Cl \end{cases}$$

Ich habe dieses Alkoholderivat noch nicht analysirt. Es siedet über 200° C. unter partieller Zersetzung.

Die Analyse des polymerisirten Acroleïnbibromids:

$$[(C_3 H_4 O) Br_2]_n$$

ergab 74.04 pCt. und 73.70 pCt. Brom. Die Formel verlangt 74.07 pCt.

Die Bibrompropionsäure $C_3 H_4 Br_2 O_2$ enthält nur 68.96 pCt. Brom.

Man ersieht also, dass das Produkt durchaus von der Bibrompropionsäure verschieden ist.

Löwen, den 28. Juli 1874.

---

322. S. Kalischer: Ueber einige japanesische Legirungen.

(Eingegangen am 1. August.)

Für das Gewerbe-Museum habe ich Analysen von vier japanischen Metallen ausgeführt, welche ein allgemeineres Interesse in Anspruch nehmen dürften.

Ihre Zusammensetzung ist, nach den Ergebnissen der Analyse, folgende:

	I.	II.
Gold	4.16 pCt.	0.12 pCt.
Silber	0.08 -	48.93 -
Kupfer	95.77 -	51.10 -
	100.01 pCt.	100.15 pCt.

Digitized by Google

	III.	IV.
Zinn	4.38 pCt.	4.36 pCt.
Blei	11.88 -	12.29 -
Kupfer	76.60 -	76.53 -
Zink	6.53 -	6.58 -
Eisen	0.47 -	0.33 -
	99.86 pCt.	100.09 pCt.

Die goldreiche Legirung (I.) hat eine hellrothe Farbe mit einer bläulichschwarzen, glänzenden Patina auf einer Seite der Oberfläche. Die silberreiche (II.) ist von grauer, fast silberweisser Farbe, mit einem leisen Stich ins Gelbe. Die beiden letzteren endlich (III. u. IV.), welche in der Farbe unserem Messing ähnlich sehen, haben sich, wie aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich, als identisch erwiesen und repräsentiren eine eigenthümliche Bronzeart. Sie gleichen auch äusserlich einander vollständig bis auf einen feinen Ueberzug der einen dieser beiden Bronzen auf einer Seite der Oberfläche, dessen Farbe einen etwas matteren Ton hat als die des Metalls selbst. Sie unterscheiden sich von unseren Bronzen namentlich durch den hohen Bleigehalt, auch der Gehalt an Zink ist in letzteren gewöhnlich bei weitem geringer und wird nur selten höher angetroffen.

H. Morin hat neuerdings Analysen von chinesischen und japanesischen Bronze-Gegenständen, die zu Paris im Jahre 1869 ausgestellt waren, veröffentlicht[1]), welche sich ebenfalls wie III. u. IV. durch hoben Bleigehalt auszeichneten. Er fand denselben schwankend von 9.90 bis 20.31 pCt., während der Gehalt an Zink zwischen 0.50 und 6.00 pCt. variirte. Morin sieht den hohen Bleigehalt als Entstehungsursache der schwarzen Patina an, welche die meisten dieser Gegenstände characterisirte, eine Ansicht, welche Christofle und Bouilhet[2]) einerseits bestätigen, während sie andererseits constatiren, dass eine Patina in verschiedenster Färbung durch chemische Agentien hervorgebracht werden kann, ohne dass man zu einer Bronze von hohem Bleigehalt Zuflucht zu nehmen braucht, welche, wie Morin selbst erwähnt, ihrer brüchigen Beschaffenheit wegen, praktisch schwierig anwendbar ist.

Im Uebrigen zeigen jedoch Morin's Analysen, dass die angewandten Bronzen in keiner Beziehung zu den von mir untersuchten stehen. Dagegen hat R. Pumpelly schon im Jahre 1866 über eine Anzahl japanischer Legirungen berichtet[3]), welche mit den vorliegenden die grösste Uebereinstimmung zeigen. Namentlich gilt dies von

[1]) Comptes rendus 1874, No. 12, pag. 811.
[2]) Das. No. 15, pag. 1019.
[3]) Sill. Amer. Journ. 1866, ser. 2, Bd. 42, pag. 43.

Digitized by Google

den beiden erstgenannten. Es ist Pumpelly von einheimischen Metallarbeitern ein Einblick in die Bereitung der Metalle, welche gewöhnlich geheim gehalten wird, gewährt worden und er beschreibt unter dem Namen *Shakdo* Legirungen aus Kupfer und Gold, deren Gehalt an letzterem zwischen 1 und 10 pCt. schwankt. Sie besitzen wie I. eine bläulich schwarze Patina, welche dadurch erhalten wird, dass die Metalle oder die daraus gefertigten Gegenstände in einer Lösung von Kupfervitriol, Alaun und Grünspan gesotten werden, wodurch etwas Kupfer fortgenommen und eine dünne Schicht Gold blosgelegt werde. Von dieser und der Wirkung des Lichtes auf dieselbe soll die bläulich schwarze Farbe herrühren und deren Intensität mit der Menge des Goldes zunehmen. Dieser Gruppe ist demnach das Metall I. zuzuzählen.

Gin shi bu ichi ist eine Legirung von Silber und Kupfer, deren Gehalt an Silber zwischen 30 und 50 pCt. schwankt. In der obenerwähnten Lösung gesotten, nimmt das Metall eine, bei Japanesen sehr beliebte, graue Farbe an. Zu dieser Sorte gehört also das Metall II.

Die unter dem Namen *Kara kane* (Glockenmetall) vom Pumpelly angeführten Legirungen, bestehend aus Kupfer, Zink, Zinn, Blei, zeigen weniger Uebereinstimmung mit den Bronzen III. u. IV.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbe-Academie.

---

323. H. Schröder: Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper.

(Eingegangen am 2. August.)

VIII. Isosterismus der wasserfreien Sulfate des Magnesiums, des Zinks und des Kupfers mit dem Anhydrit.

§ 15. Für den Anhydrit = $CaSO_4$, $m = 136$, rhombisch, jedoch mit Arragonit nicht isomorph, ist beobachtet:

$s = 2.96$ Le Royer u. Dumas; $v = 46.0$,
$s = 2.96$ Neumann; $v = 46.0$,
$s = 2.92$ C. W. Fuchs; $v = 46.6$,
$s = 2.983$ Schrauf; $v = 45.6$,
$s = 2.969$ Manross; $v = 45.8$ an künstlich dargestellten Krystallen. I. M. $v = 46.0$.

Für geglühten Gyps wurde gefunden:

$s = 2.927$ Karsten; $v = 46.5$,
$s = 2.884$ Schröder; $v = 47.1$,
$s = 3.102$ Filhol; $v = 43.8$.

Der Gyps scheint hiernach durch Glühen in Anhydrit überzu-

Digitized by Google

gehen, aber leicht schon eine theilweise Zersetzung zu erleiden, ehe er alles Wasser abgegeben hat.

§. 16. Aehnlich verhalten sich die Sulfate der Metalle der Magnesiumreihe:

a. Für das durch schwaches Glühen des Hydrats erhaltene Magnesiumsulfat = $MgSO_4$, $m = 120$, ist beobachtet:
$s = 2.607$ Karsten; $v = 46.0$,
$s = 2.628$ Filhol; $v = 45.7$.

b. Für das ebenso erhaltene Zinksulfat = $ZnSO_4$, $m = 161$, ist beobachtet:
$s = 3.40$ Karsten; $v = 47.4$,
$s = 3.400$ Filhol; $v = 47.4$.

c. Für das Kupfersulfat, durch gelindes Erhitzen des Kupfervitriols erhalten = $CuSO_4$, $m = 159.4$ wurde beobachtet:
$s = 3.572$ Karsten; $v = 44.6$,
$s = 3.530$ Filhol; $v = 45.1$.

Das Mittel der beobachteteten Volume für die wasserfreien Sulfate des Magnesiums, Zinks und Kupfers ist $v = 46.0$, dem Volum des Anhydrits entsprechend.

Der Isosterismus dieser Verbindungen dürfte hierdurch festgestellt sein.

Das wassecrfreie Mangansulfat und Eisensulfat haben ein grösseres, das Nickelsulfat ein kleineres Volum, mit dessen Feststellung ich beschäftigt bin. Ich werde auf dieselben an anderer Stelle zurückkommen.

§ 17. Aus dem Isosterismus des Anhydrits mit mehreren Sulfaten der Magnesiumreihe geht hervor, dass der Anhydrit nicht, wie man bisher meist angenommen hat, der Bariumreihe angehört, sondern dass sich der Anhydrit der Magnesiumreihe anschliesst.

IX. Isosterismus der entsprechenden Sulfate und Seleniate von Magnesium, Zink, Kupfer, Kobalt und Eisen.

§ 18. In analoger Weise stellt sich bei allen entsprechenden Sulfaten und Seleniaten, für welche eine grosse Anzahl von Beobachtungen vorliegt, ein vollkommener Isosterismus der Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co und in der Regel oder doch nahe auch Fe heraus.

Die entsprechenden Mangan- und Cadmiumverbindungen mit Schwefelsäure und Selensäure haben jedoch, bis jetzt mit einer einzigen Ausnahme, stets ein grösseres, die Nickelverbindungen, ebenfalls nur eine Ausnahme abgerechnet, stets ein kleineres Volum, als die entsprechenden Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co u. Fe.

Dies hier im Speciellen darzulegen würde zu viel Raum in An-

Digitized by Google

spruch nehmen; ich begnüge mich daher damit, diese sorgfältig von mir constatirte Thatsache nur anzuführen.

Für die Sulfate hat zuerst Schiff (Ann. der Chem. u. Pharm., Bd. 107, S. 64—93) den Isosterismus der entsprechenden Verbindungen hervorgehoben. Derselbe hielt jedoch irrthümlicher Weise auch die Volume der Cadmium- und Manganverbindungen und der Nickelverbindungen mit denen der Verbindungen von Mg, Zn, Cu, Co und Fe für isoster.

X. Isosterismus mehrerer wasserfreier Kaliumdoppelsulfate der Metalle der Magnesiumreihe.

§ 19. Die hierher gehörigen Beobachtungen sind:

a. Das monokline Doppelsalz mit 6 At. Wasser: $K_2 Mg S_2 O_8 + 6H_2O$ lässt sich ohne Zersetzung im Platintiegel entwässern und schmelzen. Für die erstarrte und gepulverte Masse $= K_2 Mg S_2 O_8$, $m = 294$ fand ich in 2 Versuchen:

$s = 2.735$ Schröder; $v = 107.5$

und $s = 2.750$ Schröder; $v = 106.9$.

b. Das entsprechende monokline Kaliumnickelsulfat mit $6 H_2 O = K_2 Ni S_2 O_8 + 6 H_2 O$ lässt sich nur mit Vorsicht ohne jede Spur von Zersetzung völlig entwässern und schmelzen. Das schönkrystallisirte Salz, welches ich anwendete, war ein älteres Präparat des Laboratoriums der Polyt. Schule zu Carlsruhe, welches ich der Güte des Hrn. Prof. Lothar Meyer verdanke. Die nach dem Schmelzen erstarrte Masse ist undurchsichtig und ochergelb, stellenweise schwarzbraun angelaufen. Die Substanz verlor nur wenig mehr an Gewicht, als die Rechnung verlangt, wenn sie entwässert wird. Die geschmolzene Masse hängt nach dem Erstarren fest am Platintiegel. Da die Schmelzung in einem Platintiegel vorgenommen wurde, welcher zur spec. Gewichtsbestimmung eingerichtet ist, so wurde die im Tiegel erstarrte Masse unmittelbar mit dem Tiegel in Luft und nach dem Kochen mit Benzol und Abkühlen unter Benzol abgewogen. Für die so erhaltene Substanz $K_2 Ni S_2 O_8$, $m = 329$ fand ich:

$s = 3.086$ Schröder; $v = 106.6$.

c. Das entsprechende monokline Kobaltdoppelsalz, ebenfalls ein älteres Präparat des Carlsruher Laboratoriums, verhält sich ähnlich. Die völlige Schmelzung tritt unmittelbar erst vor der beginnenden Zersetzung ein. Ich entfernte das Feuer in dem Moment, in welchem das Entweichen von schwefelsauren Dämpfen begann. 0.8914 Substanz der Verbindung $K_2 Co S_2 O_8 + 8 H_2 O$ verloren 0.2816 Gramme, während die Rechnung für den Wasserverlust 0.2714 Gramme fordert, die nach dem Schmelzen erstarrte Masse ist undurchsichtig und schön violett-smalte-blau. Für das so dargestellte $K_2 Co S_2 O_8$, $m = 329$, erhielt ich wie bei b.:

Digitized by Google

$s = 3.105$ Schröder; $v = 106.0$.

d. Ein analoges Mangandoppelsalz, älteres Präparat der Carlsruher Sammlung, welches ich Hrn. Prof. Lothar Meyer verdanke, enthält und verliert, wie ich mich durch 2 Versuche überzeugt habe, beim Schmelzen genau 4 Atome Wasser. Es schmilzt in der Glühhitze leicht und gleichförmig ohne Zersetzung. Die erstarrte Masse $K_2 Mn S_2 O_8$, $m = 322$, wie unter b. u. c. bestimmt, gab mir:

$s = 3.031$ Schröder; $v = 106.2$.

e. Das entsprechende Kaliumkupfersalz erleidet bekanntlich nach dem Erstarren während der Abkühlung eine isomere Umwandlung, bei welcher es sein Volum vergrössert und in Pulver zerfällt. Auf die Dichtigkeit dieses Pulvers werde ich an anderer Stelle zurückkommen.

§ 20. Ich war überrascht, bei diesen Doppelsulfaten, ungeachtet der Schwierigkeit bei zweien derselben, sie ohne alle beginnende Zersetzung völlig zu entwässern und zu schmelzen, doch einen so vollkommenen Isosterismus zu finden. Die Volume dieser wasserfreien nach dem Schmelzen erstarrten Doppelsulfate des Kaliums und des Magnesiums, Nickels, Kobalts und Mangans sind offenbar gleich, und im Mittel ist:

$$\text{Vol. } K_2 RS_2 O_8 = 106.6.$$

Das Kalium-Nickel- und Kalium-Mangansulfat haben die § 18 erwähnte Ausnahmestellung.

XI. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Carbonate und Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe.

§ 21. Die wasserfreien rhomboëdrischen Carbonate der Metalle der Magnesiumgruppe, deren Volume sehr genau und scharf bestimmt sind, haben (wie ich in einer an Hrn. Prof. Poggendorff eingesendeten Abhandlung nachgewiesen habe) die nachfolgende Volumconstitution:

Magnesitspath $= MgCO_3 = 27.6$;	Eisenspath $= FeCO_3 = 29.9$
Vol. $CO_3 = 23.0$	Vol. $CO_3 = 23.0$
Vol. Mg $= 4.6$	Vol. Fe $= 6.9$

Kalkspath $= CaCO_3 = 36.8$

Vol. $CO_3 = 23.0$

Vol. Ca $= 13.8$.

Es verhalten sich darin die Volume von Magnesium, Ferrum, Calcium und der Complexion $CO_3 = 2 : 3 : 6 : 10$. Das Volummaass dieser rhomboëdrischen Carbonate kann mit 4.6 oder 9.2 bezeichnet werden, wenn das der rhombischen: des Arragonits, Strontianits, Witherits, des Bleicarbonats und Kaliumcarbonats $= 4.53$ oder 9.06 ist. Schon in meinen für diese Mittheilungen einleitenden Worten habe ich bemerkt, dass das Volummaass für isomorphe

Digitized by Google

Körper einer Gruppe in der Regel völlig constant ist. Es beruht auf dieser Thatsache bis jetzt die einzige Berechtigung, den Begriff des Volummaasses überhaupt anzuerkennen und in die Wissenschaft einzuführen.

§ 22. Nun ist sehr merkwürdig, dass der mit dem Arragonit nicht isomorphe Anhydrit, in welchem sich das Calcium, wie ich oben § 17 nachgewiesen habe, der Magnesiumgruppe, nicht der Bariumgrupge anschliesst, und dessen Volum ebenfalls genau und scharf ermittelt ist, genau das Volummaass der rhomboëdrischen Carbonate hat.

In diesen war Vol $CO_3 = 23.0$ (§ 21); man sieht dem Volum des Anhydrits, $CaSO_4 = 46.0$ sofort an, dass demselben das gleiche Volummaass entspricht, denn $2 \times 23.0 = 46.0$.

Es haben demnach die wasserfreien Carbonate und Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe gleiches Volummaass.

XII. Gleichheit des Volummaasses der wasserfreien Kaliumdoppelsulfate mit dem Kaliumsulfat und den rhombischen Carbonaten und Sulfaten.

§ 23. Das wasserfreie rhombische Kaliumsulfat hat im krystallisirten und in dem nach dem Schmelzen erstarrten Zustande gleiches Volum. Für K_2SO_4, $m = 174$, welches mit Arragonit und Schwerspath rhombisch isomorph ist, wurde beobachtet:

$s = 2.623$ Karsten; $v = 66.3$,
$s = 2.625$ Filhol; $v = 66.3$,
$s = 2.636$ Wattson; $v = 66.0$,
$s = 2.656$ Joule und Playfair; $v = 65.5$,
$s = 2.662$ Kopp; $v = 65.4$,
$s = 2.658$ Schröder; $v = 65.5$,
kryst. und gepulvert $s = 2.644$ Penny; $v = 65.7$,
geschmolzen und erstarrt $s = 2.657$ Penny; $v = 65.5$.
Im Mittel $v = 65.8$.

Es hat das Volummaass 4.53 oder 9.06 des mit ihm isomorphen Arragonits und Schwerspaths, und seine Volumconstitution ist (wie ich Pogg. Ann. l. c. nachgewiesen):

Vol. $SO_4 = 29.5$
Vol. $K_2 = 36.3$
Vol. $K_2SO_4 = 65.8$

genau, wie im Mittel beobachtet.

§ 24. Es ist nun sehr merkwürdig und lehrreich, dass auch die nach dem Schmelzen erstarrten Doppelsulfate des Kaliums und der Metalle Magnesium, Kobalt, Nickel, Mangan das nämliche Volummaass haben, wie das Kaliumsulfat selbst, und wie der Arragonit,

Digitized by Google

Strontianit, Witherit, das Weissbleierz und Kaliumcarbonat, und ebenso wie der Cölestin und das Bleisulfat, der Schwerspath, das Ammoniumsulfat und Thalliumsulfat, und ebenso wie die entsprechenden rhombischen Seleniate und Chromate, und selbst die Wolframiate, obwohl die letzteren eine andere (quadrat.) Krystallform haben. Für diese ganze grosse Reihe von Körpern habe ich Gleichheit des Volummaasses nachgewiesen.

Da das Kaliumsulfat im nach dem Schmelzen erstarrten Zustande das nämliche Volum hat, wie das krystallisirte, und die Sulfate der Metalle der Magnesiumgruppe für sich nicht schmelzen, ohne zersetzt zu werden, mit dem Kaliumsulfat aber zusammenschmelzen, so ist von vorn herein wahrscheinlich, dass die Doppelsulfate das Kaliumsulfat mit unverändertem Volum enthalten. Geht man von dieser Annahme aus, so ergiebt sich:

$$\begin{aligned} K_2SO_4 + RSO_4 &= 106.6 \quad (\S\ 20) \\ \text{ab } K_2SO_4 &= 65.8 \quad (\S\ 23) \\ \text{bleibt Vol. } RSO_4 &= 40.8 \\ \text{ab Vol. } SO_4 &= 29.5 \text{ (wie im Kaliumsulfat)} \\ \text{giebt Vol. R} &= 11.3. \end{aligned}$$

Es hat daher das Radical Mg, Co, Ni, Mn in diesen Doppelsulfaten genau das Volum des Calciums im Arragonit; denn die Volumconstitution des Arragonits ist (Pogg. Ann. l. c.):

$$\begin{aligned} CaCO_3 &= 33.99 = 34 \\ CO_3 &= 22.66 \\ \text{Vol. Ca} &= 11.33. \end{aligned}$$

Es kommt demnach diesen wasserfreien Doppelsulfaten, wie aus obigem genauen Rest für R = 11.3 hier offen zu Tage tritt, genau das Volummaass des Arragonits, des Schwerspaths u. s. w., und des mit diesen isomorphen Kaliumsulfats zu.

§ 25. Die hier dargelegten Thatsachen enthalten unumstösliche Belege, dass die Einführung des Begriffes des Volummaasses in die Wissenschaft eine gerechtfertigte ist; denn es ergiebt sich ein strenger Zusammenhang desselben nicht nur mit der Krystallform, sondern ein noch weiter reichender mit der Natur ganzer Körpergruppen.

Ich erinnere daran, dass ich in diesen Berichten, S. 898 bis 900 des laufenden Jahrgangs, bereits dargelegt habe, dass der dem Arragonit isomorphe Bournonit auch das Volummass des Arragonits hat, und ebenso dass der mit dem Kalkspath isomorphen Antimonsilberblende auch das Volummaass des Kalkspaths zukommt.

Mannheim, im Juli 1874.

Digitized by Google

Berichtigung.

Ich bemerke mit Bedauern, dass ich S. 901 dieser Berichte für den gelegentlich angeführten Chiviatit eine unrichtige Formel angegeben habe. Er ist nicht 2 Pb S, $Bi_2 S_3$, sondern 2 Pb S, 3 $Bi_2 S_3$, worin ein Theil Pb durch Kupfer ersetzt ist. Er gehört also nicht an die Stelle, an der ich ihn erwähnt habe. Ich habe nicht finden können, durch welchen Anlass dieser Irrthum in meine Excerpte gekommen ist. Es ändert dies jedoch nichts an den dort von mir abgeleiteten Volumbeziehungen der Schwefelblei-Schwefelantimon-Verbindungen mit drei und weniger Atomen Pb S auf $Sb_2 S_3$.

---

324. A. Basarow: Ueber die Fluorborsäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass die Fluorborsäure, wie man sie erhält durch Sättigen von Wasser mit Fluorbor, kein chemisches Individuum ist, sondern als eine Auflösung von Fluorbor in Wasser zu betrachten ist, wobei eine theilweise Umsetzung in Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure stattgefunden hat[1]).

Seitdem habe ich auch die flluorborsauren Salze untersucht. Von diesen ist nur das fluorborsaure Natrium näher bekannt. Berzelius erhielt es, indem er 1 Molekül neutrales borsaures Natrium und 3 Moleküle Fluornatrium zusammen auflöste, und die Lösung langsam verdampfte. Dabei erhielt er eine Krystallmasse, die aus kurzen dicken Säulen bestand, und worin man weder die Krystalle des Fluornatriums noch des borsauren Natriums unterscheiden konnte. Er begnügte sich, den Wassergehalt zu bestimmen, einfach durch Glühen im Platintiegel. Aus diesem Versuch berechnete er die Formel des fluorborsauren Natriums: $NaBO_2 . 3 NaFl . 4 H_2 O$.

Ich stellte das Salz nach den Angaben von Berzelius dar, und erhielt es mit denselben Eigenschaften.

Um zu entscheiden, ob es wirklich eine chemische Verbindung ist, unterwarf ich dasselbe einer fractionirten Krystallisation. Auf diese Weise erhielt ich 4 Portionen.

Portion I. etwa 28 Grm., blieben ungelöst zurück, obgleich ich das Salz mit einer grossen Menge heissem Wasser behandelte. Es stellte eine gelatinös-durchscheinende Masse dar, welche beim Trocknen sich in ein weisses Krystallpulver verwandelte, scheinbar aus Octaëderfragmenten bestehend.

Portion II, etwa 65 Grm., schied sich zuerst ab beim Verdampfen

---

[1]) Bull, Soc. Chim. (1874) XXII, 8.

Digitized by Google

der Lösung. Die Krystalle waren in Allem denen der vorigen Portion ähnlich, nur konnte man schon einige länglicheren Formen bemerken.

Portion III. etwa 35 Grm., wurde erhalten durch weiteres Eindampfen der Lösung, und bestand aus kleineren Krystallen, wovon die grösseren noch das octaëdrische Aussehen hatten, die kleinsten aber nadelförmig waren.

Portion IV., etwa 12 Grm., wurde endlich erhalten durch Abdampfen zur Trockne, und war eine etwas gelblich gefärbte, äusserst zerfliessliche Masse, in der man viele längliche, an einem Ende zugespitzte Krystalle unterscheiden konnte, welche einer Messerklinge sehr ähnlich waren.

Die Analyse der zwei mittleren Portionen ergab folgende Resultate:

	Portion II.	Portion III.
Na	54.10 pCt.	31.13 pCt.
B	0.06 -	9.56 -
Fl	44.98 -	14.06 -
H_2O	1.30 -	31.65 -
	100.44	86.40

Man sieht, dass Portion II. aus fast reinem Fluornatrium besteht. Das Wasser ist wohl hygroscopisches Wasser, da ich das Salz nur zwischen Fliesspapier, und dann im Exsiccator trocknete.

Portion III. enthält viel mehr Bor und weniger Fluor. Die fehlenden 13.6 pCt. könnte man als Sauerstoff berechnen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass es mehr Sauerstoff enthält und weniger Wasser. Die Bestimmung des letzteren kann nicht als genau angesehen werden, da ich das Wasser einfach, wie Berzelius, aus dem Verluste beim Glühen im Platintiegel berechnete. Hierbei könnte aber auch ein Verlust von Borsäure oder Fluorbor stattgefunden haben. Wenn man also die Wasserbestimmung nicht berücksichtigt, so entspricht obige Analyse ziemlich genau einem Gemenge aus: $7\,NaFl + 4\,NaBO_2 + Na_2B_4O_7 + 10\,H_2O$, welches verlangt: Na 31.8 pCt., B 9.3 pCt., Fl 14.1 pCt., O 25.5 pCt., H_2O 19.1 pCt.

Hieraus folgt, dass $NaBO_2 . 3\,NaFl . 4\,H_2O$ keine chemische Verbindung ist.

Dasselbe wird sich wohl auch für die anderen sogenannten Fluorborsäure Salze erweisen, von welchen Berzelius ein Salz mit der doppelten Menge Fluornatrium beschrieben hat, und ein anderes, welches aus Borsäure und Fluornatrium bestehen soll.

Ich habe versucht das Silbersalz darzustellen. Aber eine Lösung von $NaBO_2 + 3\,NaFl$ giebt mit $AgNO_3$ ganz die Reactionen der borsauren Salze, d. h. einen theils weissen, theils braunen Niederschlag, borsaures Silber und Silberoxyd.

Digitized by Google

Früher hatte ich auch versucht, den Aether der Fluorborsäure darzustellen. Die Destillation von $NaBO_2 + 3\,NaFl$ mit $C_2H_5KSO_4$ lieferte aber eine Flüssigkeit, die aus reinem Alkohol bestand, nur mit etwas Borsäure in Lösung.

Aus diesem Allem folgt, dass weder die Fluorborsäure, noch ihre Salze existiren.

Stuttgart. I. chem. Laboratorium des Polytechnikums.

---

325. C. Engler und H. E. Berthold: Darstellung und Eigenschaften des Triphenylbenzols.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Engler.)

In einer früheren Mittheilung[1]) erwähnte der eine von uns eines Kohlenwasserstoffs, der als Nebenprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure erhalten worden war und der auf Grund seiner Bildungsweise schon dort für Triphenylbenzol gehalten wurde. Eine Reihe von Versuchen, die wir in der Folge anstellten, um diesen Kohlenwasserstoff durch directe Einwirkung wasserabspaltender Mittel aus dem Acetophenon in grösseren Mengen darzustellen, ergab nicht das gewünschte Resultat; immer wurden theils syrupöse, theils harzige Mischprodukte erhalten, aus welchen sich nur schwer geringe Mengen des gesuchten Kohlenwasserstoffs isoliren liessen. Erst nachdem wir die Salzsäure als wasserabspaltendes Mittel zur Anwendung brachten, erhielten wir das gewünschte Resultat.

Leitet man vollkommen trockne Salzsäure in Acetophenon, so wird eine bedeutende Menge derselben unter Erwärmung und Bräunung der Flüssigkeit absorbirt, und lässt man darauf das mit Salzsäure gesättigte Acetophenon mehrere Tage bei lauwarmer Temperatur stehen, so findet eine bedeutende Ausscheidung einstweilen noch gelb gefärbter Krystallnadeln statt. Trennt man letztere von der Mutterlauge und leitet in diese von Neuem Salzsäure, so bildet sich nach einigen Tagen abermals eine krystallisirte Ausscheidung, und in derselben Weise kann eine dritte, vierte etc. Ausscheidung erhalten werden, bis schliesslich circa 60 pCt. des angewandten Acetophenons sich in das feste Condensationsprodukt verwandelt haben. Aus der schliesslich restirenden Mutterlauge kann mittelst verdünnten Alkohol noch eine weitere Quantität der festen Masse ausgefällt werden.

Die vereinigten, rohen Krystallmassen liefern schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether, vollkommen farblose, wohlausge-

[1]) Diese Berichte VI, 688.

Digitized by Google

bildete Krystalle des neuen Kohlenwasserstoffs. Die neuerdings ausgeführten Analysen des letzteren gaben wie früher Werthe, die wie die früher erhaltenen genau auf die Formel $C^8 H^8$ stimmen, woraus mit Sicherheit wenigstens soviel folgt, dass der Kohlenwasserstoff sich durch Wasserabspaltung aus dem Acetophenon gebildet haben muss. Zu der Annahme, dass wir es mit einem dreifach polymerisirten Acetenylbenzol zu thun haben, wurden wir durch die weiter unten zu beschreibende Bromverbindung, welcher die Zusammensetzung $C_{24} H_{17}$ zukommt, geführt. Einen weiteren Beweis hierfür suchten wir in der Bestimmung der Dampfdichte, zu deren Ausführung Hr. Professor Liebermann uns sein Laboratorium und seine Apparate in bereitwilligster Weise zur Verfügung zu stellen die grosse Güte hatte. Es ergab sich jedoch, dass die Verbindung einen zu hohen Siedepunkt besitzt um im Schwefeldampf auf das spec. Gewicht ihres Dampfes untersucht werden zu können. Wir müssen uns desshalb einstweilen damit begnügen, auf Grund der Zusammensetzung der Bromverbindung die Molekularformel $C_{24} H_{18}$ aufrecht zu erhalten. Danach hat sich der Kohlenwasserstoff durch Abspaltung von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Acetophenon gebildet:

$$3 (C^6 H^5 . CO . CH^3) = C_{24} H_{18} + 3 H^2 O$$

Zu der Annahme, dass wir es mit Triphenylbenzol zu thun haben, sind wir gekommen in Rücksicht auf die Analogie der Entstehungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit derjenigen des Mesitylens aus Aceton. Es sollen jedoch noch weitere Versuche ausgeführt werden, um die angedeutete Constitution des neuen Kohlenwasserstoffs in stringenterer Weise zu begründen.

Das Tryphenylbenzol ist schwer löslich in wässrigem Weingeist, leichter in absolutem Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff, am leichtesten in Benzol. In sehr schönen, durchsichtigen Krystallen erhält man dasselbe, wenn man eine vollkommen klare ätherische Lösung langsam an der Luft verdunsten lässt. Krystallsystem rhombisch; meist tafelförmige Krystalle nach dem brachydiagonalen Flächenpaar, eine, oft zwei Säulen (∞P und $\infty \bar{P}_2$), nach oben gewöhnlich begrenzt durch ein Brachydoma, zwischen dessen Flächen bisweilen die gerade Endfläche als schmale Leiste sichtbar wird. Ausserdem an einigen Krystallen Pyramidenflächen. Die Messungen, welche wir der Güte des Hrn. Professor von Fritsch dahier verdanken, stützen sich auf den Grundwerth $\infty \breve{P} \infty : \infty P = 127^0\, 40\frac{1}{2}'$ und $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 119^0\, 43'$. Axenverhältniss von Hauptaxe : Makroaxe : Brachyaxe = 0.44075 : 1 : 0.77219, also nahezu $= 2^2 : 3^3 : 2 \times 3$.

Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt zwischen 169 und 170°, während früher 167 — 168° gefunden worden war. Zum Sieden kommt die geschmolzene Masse erst über der Temperatur des Schwefel-

Digitized by Google

dampfes, wie sich bei dem Versuch der Dampfdichtebestimmung herausstellte; doch haben wir soviel constatirt, dass sie sich unzersetzt verflüchtigt.

Monobrom-Triphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$ erhält man leicht durch mehrtägiges Stehen einer Lösung von Triphenylbenzol und Brom in Schwefelkohlenstoff. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Bromverbindung als eine harzige, gelb gefärbte Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form von farblosen nadelförmigen Kryställchen erhalten werden kann. Schmelzpunkt 104°.

Die Nitroderivate des Triphenylbenzols, durch Lösen des letzteren in rauchender Salpetersäure, Ausfällen mittelst Wassers, Umkrystallisiren aus Anilin und Sublimation erhalten, sind noch nicht hinreichend genau studirt, um über ihre Zusammensetzung Bestimmtes angeben zu können. Wohl haben wir bei einer Darstellung ein gelbes Sublimat in Form krystallinischer Blättchen erhalten, welche der Zusammensetzung $C_{24}H_{15}(NO^2)^3$ entsprachen; andere Darstellungen ergaben jedoch abweichende Resultate. Weitere Versuche sollen über diese Verbindungen genaueren Aufschluss verschaffen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass im hiesigen Laboratorium Untersuchungen im Gang sind, um das Verhalten auch anderer Ketone gegenüber der Salzsäure als wasserabspaltenden Mittels zu prüfen. Soviel scheint uns schon jetzt festzustehen, dass bei denjenigen Ketonen, bei welchen die eine Seite nicht wie im Acetophenon aus dem verhältnissmässig beständigen Phenyl besteht, wo der CO-Kern also zu beiden Seiten an fette Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, die Condensation nicht in so einfacher Weise wie beim Phenyl-Methyl-Keton verläuft, voraussichtlich desshalb, weil dort beide Seiten des Ketons bei der Wasserbildung in Mitleidenschaft gezogen werden. Aus dem Phenyl-Propyl-Keton haben wir dagegen schon eine feste Verbindung, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten, über die wir später noch zu berichten hoffen. Das Chloracetyl zeigt ebenfalls Condensation, doch konnte das erwartete Trichlorbenzol unter den offenbar sehr complicirt zusammengesetzten Produkten bis jetzt noch nicht aufgefunden werden.

Universitätslaboratorium Halle a./S.

---

326. C. Engler und H. Bethge: Ueber verschiedene Derivate des Acetophenonalkohols und einiger anderen Keton-Alkohole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Engler.)

Bis vor Kurzem hat man dem Bromäthylbenzol, welches durch direkte Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol in der Hitze gebildet wird, die Formel $C^6H^5 . CH^2 . CH^2Br$ gegeben, eine Annahme, die

Digitized by Google

nur begründet war durch die Analogie der Entstehungsweise des Bromäthylbenzols und des Chloräthylbenzols, welch letzteres bekanntlich ebenfalls durch direkte Einwirkung von Chlor auf siedendes Aethylbenzol entsteht. Durch Umwandlung jenes Bromäthylbenzols in den entsprechenden Acetyläther, dieses letzteren aber in den von Emmerling und dem einen von uns dargestellten, bei 102—103° siedenden Acetonphenon-Alkohol, hat Radziszewsky[1]) constatirt, dass das Brom bei der Einwirkung auf heisses Aethylbenzol nicht, wie das Chlor, an die dem Benzolkern entfernteste, vielmehr an die diesem Kern zunächst liegende Stelle der Seitenkette tritt, dass seine Constitution demnach durch die Formel $C_6H_5.CHBr.CH_3$ auszudrücken ist. Auch die Bildung der Parabenzoylbenzoesäure durch Oxydation des von Bandrowsky[2]) durch Einwirkung von Zinkstaub auf das Bromäthylbenzol erhaltenen Kohlenwasserstoffs spricht für letztere Annahme.

Mit der Untersuchung der Derivate verschiedener Keton-Alkohole beschäftigt, sind wir auf anderem Wege zu demselben Resultate gelangt wie die HH. Radziszewsky und Bandrowsky. Wir haben durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf den secundären Aethylbenzolalkohol $C^6H^5.C\overset{H}{\underset{OH}{}}.CH^3$, der durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Acetophenon erhalten war, das Bromid $C^6H^5.CHBr.CH^3$ dargestellt und uns durch direkten Vergleich davon überzeugt, dass dasselbe genau dieselben Eigenschaften besitzt, wie das durch Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol erhaltene Bromäthylbenzol. Zum Ueberfluss haben wir noch die nach beiden Methoden gewonnenen Bromäthylbenzole, ebenso wie Radziszewsky dies mit dem von ihm dargestellten Bromäthylbenzol gethan, mittelst essigsauren Silbers in den Acetyläther, letzteren mit Kalihydrat in unseren Alkohol zurückverwandelt und sind bei beiden Versuchen zu denselben Resultaten gelangt. Der erhaltene Alkohol mit Chromsäure oxydirt, gab, wie wir uns durch Siedepunkt und Analyse überzeugten, wieder Acetophenon.

Das Bromäthylbenzol $C^6H^5.CHBr.CH^3$ aus Acetophenon-Alkohol erhält man sehr leicht durch Einleiten von Bromwasserstoffsäure in kalt gehaltenen Acetophenon-Alkohol, dem man zur Aufnahme des bei der Reaction gebildeten Wassers etwas geschmolzenes Chlorcalcium zusetzt. Das durch Schütteln mit Wasser von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure befreite Produkt, bildet eine braungelb gefärbte Flüssigkeit, die sich nicht ohne erhebliche Zersetzung destilliren lässt, an der Luft raucht und sich allmälig dunkler färbt.

---

[1]) Diese Ber. VII, 140.
[2]) Diese Ber. VII, 1016.

Digitized by Google

Zur Darstellung grösserer Mengen von Bromäthylbenzol empfehlen wir jedoch der umständlichen Gewinnung des Acetophenon-Alkohols wegen, von dem Aethylbenzol auszugehen. Radziszewsky lässt zu diesem Zweck Brom in Aethylbenzol fliessen, das in einem Bade auf 140—150° erhitzt ist, während Berthelot Bromdämpfe in siedendes Aethylbenzol langsam hineinleitet. Durch zwei vergleichende Versuche haben wir uns davon überzeugt, dass bei letzterem Verfahren so viel wie kein Bibromstyrol entsteht, das bei Anwendung der ersteren Methode, wie auch Radziszewsky schon constatirt hat, in bedeutenden Mengen auftritt, so dass wir das Einleiten von Bromdämpfen empfehlen können.

Das Chloräthylbenzol $C^6H^5.CHCl.CH^3$ wird durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenen und mit Chlorcalcium versetzten Acetophenon-Alkohol dargestellt. Das hierbei erhaltene Produkt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, kann destillirt werden, denn wenn dabei auch immer etwas Salzsäureabspaltung stattfindet und ein kleiner Rückstand in der Retorte hinterbleibt, ist diese Zersetzung doch weit schwächer als bei der Bromverbindung und man bedient sich immerhin noch mit Vortheil der Destillation zur Reinigung des Produktes. Der zwischen 190 und 200° übergehende Theil, eine anfangs gelbe, nach einiger Zeit sich bräunende Flüssigkeit, wurde für sich aufgefangen, zur Entfernung der Salzsäure mit wenig Wasser geschüttelt, bei 100—110° getrocknet und analysirt. Der eigentliche Siedepunkt scheint bei 194° zu liegen, wenigstens blieb bei dieser Temperatur das Thermometer längere Zeit constant.

Die Eigenschaften unseres Chloräthylbenzols stimmen ziemlich überein mit denjenigen des Chloräthylbenzols, welches Fittig durch direkte Einwirkung von Chlor auf Aethylbenzol dargestellt hat. Da jedoch aus letzterem, bei Ersetzung des Chlors durch Carboxyl, Hydrozimmtsäure erhalten wird, muss das Chlor am Ende der Seitenkette eingetreten sein und die beiden Chlorverbindungen können nicht identisch sein.

Diphenyl-Dimethyl-Aethan $(C^6H^5)^2C^2H^2(CH^3)^2$. Wir haben diesen Kohlenwasserstoff sowohl durch Einwirkung von Natrium auf das oben beschriebene Chlorid des Acetophenon-Alkohols als auch auf das Berthelot'sche Bromäthylbenzol dargestellt. In beiden Fällen entsteht ein Gemisch flüssiger und fester Produkte, aus dem sich durch Filtriren und Umkrystallisiren des festen Theiles in Aether obiger Kohlenwasserstoff isoliren lässt. Radziszewsky, der die flüssigen Produkte der Einwirkung von Zinkstaub auf Bromäthylbenzol schon untersucht hat, erwähnt dabei einer festen, bei 124° schmelzenden Verbindung, die in um so grösserer Menge entstehen soll, je mehr Benzol als Lösungsmittel des Bromäthylbenzols bei der Einwirkung des Natriums verwandt wird. Wir erhalten den Kohlenwasserstoff,

Digitized by Google

wenn wir Natrium sowohl auf eine Benzollösung als auch auf eine ätherische Lösung des Brombenzols einwirken lassen; auch bei Einwirkung des Natriums auf Brombenzol ohne jedes Lösungsmittel wird dieselbe Verbindung erhalten.

Berthelot[1]), der ebenfalls schon die Einwirkung von Natrium auf Bromäthylbenzol studirte, beschreibt den erhaltenen Kohlenwasserstoff als ein dickes, über 300° siedendes Oel, dass demnach jedenfalls noch ein Gemisch verschiedener Stoffe gewesen sein musste.

Das Diphenyl-Dimethyl-Aethan, welchem ohne Zweifel die Formel

$$\begin{array}{c} C^6H^5.CH.CH^3 \\ \vert \\ C^6H^5.CH.CH^3 \end{array}$$

zukommt, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln, die den Schmelzpunkt $123\frac{1}{2}^0$ zeigen und unzersetzt sublimiren.

Monochlorbutylbenzol, $C^6H^5.CHCl.CH^2.CH^2.CH^3$, haben wir durch Einwirkung von Salzsäure auf den von E. Schmidt und E. Fieberg zuerst dargestellten Butylbenzolalkohol erhalten. Die Flüssigkeit raucht an der Luft und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Bei dieser Gelegenheit machen wir darauf aufmerksam, wie die Ketone einen sicheren Weg bieten, um mit den Haloïden in beliebige Stellen der Benzolseitenketten zu gelangen. Man hat zu diesem Zweck weiter nichts nöthig, als sich nach bekannten Methoden dasjenige Keton darzustellen, dessen Sauerstoff an dem Kohlenstoffatom sitzt, an welches nachher das Haloïd gebunden werden soll, dasselbe durch nascirenden Wasserstoff in den Alkohol, den Alkohol aber mittelst der betreffenden Haloïdsäure in das gewünschte Haloïdsubstitutionsprodukt umzusetzen. Umgekehrt kann man von jeder Chlor- oder Bromverbindung, in welcher das Haloïd in der Seitenkette steht, wie oben gezeigt wurde, zu dem Keton gelangen, dessen Sauerstoff mit demjenigen Kohlenstoffatom verbunden ist, mit welchem vorher das Haloïd verbunden war.

Diphenyl-Monochlor-Methan, $(C^6H^5)^2.CHCl$, lässt sich leicht darstellen durch Einleiten von Salzsäure in das bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzene Linnemann'sche Benzhydrol: $C^6H^5.C{}^{H}_{OH}.C^6H^5$. Das Einwirkungsprodukt erstarrt beim Erkalten hier und da zu einer bei 14° schmelzenden, strahlig krystallinischen Masse, hier und da bleibt es flüssig. Die Analysen ergaben zutreffende Resultate. Die Verbindung spaltet bei höherer Temperatur leicht Salzsäure ab und es entsteht dann das Behr'sche Tetraphenyläthylen, das bei dieser Gelegenheit in nicht unbeträchtlichen Mengen

[1]) Zeitschr. f. Chem. N. F. IV, 588.

Digitized by Google

und in schönen Krystallen erhalten wurde. Hr. Goldmann ist im hiesigen Laboratorium mit Untersuchung der Derivate obiger Chlorverbindung, die einen sehr reactionsfähigen Körper darstellt, beschäftigt. Mittelst Cyankalium und Kalihydrat hofft er die Diphenylessigsäure, mittelst Natriums das Tetraphenyläthan zu erhalten. Es wurde bereits nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Natrium hauptsächlich zwei Produkte entstehen: eine zwischen 254 und 255° siedende, farblose, ölige, stark riechende Flüssigkeit und ein in gut ausgebildeten Nadeln krystallisirender fester Körper. In einer weiteren Mittheilung soll darüber ausführlich berichtet werden.

Universitäts-Laboratorium Halle a./S.

---

327. Carl Schorlemmer: Uebel Methylhexylcarbinol.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, dass der aus Ricinusöl erhaltene Caprylalkohol kein primärer Alkohol, sondern Methylhexylcarbinol ist. Später fand ich, dass das daraus dargestellte Octan genau dasselbe specifische Gewicht und denselben Siedepunkt hat, wie das aus dem primären Butyljodid gewonnene Dibutyl. Es ist daher äusserst wahrscheinlich, dass diese zwei Paraffine identisch sind. In diesem Falle aber muss der Alkohol bei der Oxydation normale Capronsäure liefern. Die Entscheidung dieser Fragen ist jetzt, Dank der schönen Untersuchungen von Lieben und Rossi, sehr einfach.

Den Caprylalkohol, welchen ich für meine Untersuchung benutzte, bezog ich aus der Fabrik von Trommsdorff in Erfurt. Derselbe war ein fast reines Produkt und enthielt nur, neben etwas Methylhexylketon, eine sehr geringe Menge hoch siedender Körper. Ich reinigte ihn daher zunächt durch fractionirte Destillation und erhielt so ein Produkt, welches unter einem Drucke von 734.2 M. M., und mit dem Thermometer ganz in Dampf, bei 170°—176° siedete. Da jedoch diese Hauptfraction, sowie die höher siedenden, mit einer Lösung von sauerem Natriumsulfit geschüttelt, an dasselbe Ketone abgaben und die Möglichkeit vorlag, dass ausser Methylhexylketon, noch andere Ketone verhanden seien, deren Gegenwart eine Trübung der Resultate verursachen konnte, so habe ich den Alkohol durch wiederholte Behandlung mit sauerem Natriumsulfit weiter gereinigt.

Ich fand indessen, dass ausser Methylhexylketon kein anderes Keton, oder nur höchstens spurenweise vorhanden war. Denn, als ich die, aus der am höchsten siedenden Fraction abgeschiedenen Ketone destillirte, siedete es bei 173°—175°, während die reine Verbindung constant bei 173° siedet. Bei diesen und den anderen Bestimmungen

Digitized by Google

wurde dasselbe Zincke-Geissler'sche Thermometer benutzt und der Quecksilberfaden war immer ganz im Dampf.

Das reine Methylhexylcarbinol siedet bei einem Barometerstand von 755 M. M. bei 177°—178° und die daraus dargestellte Capronsäure bei 204°—206°. Dieselbe wurde in das Calciumsalz und das Bariumsalz verwandelt und diese wurden analysirt und ihre Löslichkeit bestimmt.

Calciumcapronat $Ca(C_6H_{11}O_2)_2 + H_2O$ ist in heissem Wasser etwas mehr löslich als in kaltem und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung, in dünnen, glänzenden Blättchen oder breiten Nadeln aus. 100 Raumtheile der bei 15° gesättigten Lösung enthalten 2.700 Gewichtstheile des wasserfreien Salzes, das als Kalk bestimmt wurde.

Das Calciumsalz der normalen Capronsäure hat genau dieselben Eigenschaften. Lieben und Rossi fanden, dass 100 Gewichtstheile der bei 18.5° gesättigten Lösung 2.707 Theile wasserfreies Salz enthalten.

Bariumcapronat $Ba(C_6H_{11}O_2)_2$ ist wasserfrei und viel löslicher in heissem Wasser, als in kaltem. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in federförmigen Büscheln aus. Es sind dieses genau die Eigenschaften des Salzes der normalen Säure.

100 Raumtheile der bei 15° gesättigten Lösung enthalten 8.122 Gewichtstheile des Salzes, als Bariumcarbonat bestimmt. Nach Lieben und Rossi enthalten 100 Gewichtstheile der bei 18.5° gesättigten Lösung 8.4967 Theile des Salzes der normalen Säure.

Aus diesen Ergebnissen geht demnach hervor, dass die aus Methylhexylcarbinol erhaltene Capronsäure die normale Säure ist und dass folglich das entsprechende Octan zu den normalen Paraffinen gehört.

Nun habe ich aber früher gefunden, dass bei der Einwirkung von Chlor auf diese Kohlenwasserstoffe, neben einem primären Chlorid, sich ein secundäres bildet, das die Gruppe $-\cdot-CHCl-\cdot-CH^3$ enthält. Denn die daraus erhaltenen Alkohole geben bei der Oxydation eine reichliche Menge von Essigsäure. Als ich aber das aus Methylhexylcarbinol dargestellte Octan in gleicher Weise behandelte, erhielt ich neben einer kleinen Menge einer Octylsäure, ein Gemisch niederer Fettsäuren, wahrscheinlich aus Propionsäure und Valeriansäure bestehend, aber es war keine Spur von Essigsäure nachzuweisen.

Es liegt also die Frage vor: warum verhält sich dieses Octan so verschieden von anderen normalen Paraffinen? Mit der Lösung dieser Aufgabe werde ich mich zunächst beschäftigen.

Ich habe früher angegeben, dass Methylhexylcarbinol bei 181° siede. Ich halte jedoch meine neue Beobachtung für richtiger, da mir

Digitized by Google

dieses Mal viel mehr Material zur Verfügung stand, und ausserdem es ein Gesetz zu sein scheint, dass ein normal-secundärer Alkohol, welcher die Gruppe $--CH(OH)--CH_3$ enthält, bei derselben Temperatur siedet, wie der normal-primäre Alkohol, welcher ein Atom Kohlenstoff weniger enthält. Dies zeigt ein Blick auf die folgende kleine Tabelle, in der nur solche Alkohole aufgeführt sind, die genauer untersucht sind.

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
$C_3H_7.OH$	97°—98°	$C_3H_6(OH)CH_3$	96°—98°
$C_5H_{11}.OH$	137°	$C_5H_{10}(OH)CH_3$	136°
$C_7H_{15}.OH$	175.7°—177.5°	$C_7C_{14}(OH)CH_3$	177°—178°

Hieraus scheint hervor zu gehen, dass die Erhöhung des Siedepunkts, welche der Eintritt des Methyls bewirken sollte, vollständig ausgeglichen wird durch die Erniedrigung welche, wie Naumann gezeigt hat, durch die Verschiebung des Sauerstoffs nach der Mitte der Atomkette hin, verursacht wird. Dies wird ferner bestätigt dadurch, dass auch der primäre Isobutylalkohol und das Methylisobutylcarbinol bei derselben Temperatur 108° sieden.

---

328. H. E. Roscoe: Ueber ein neues Uranchlorid.

(Eingegangen am 3. August.)

Bei einer früheren Gelegenheit habe ich gezeigt, dass ein dem höchsten und beständigsten Oxyde des Vanadins V_2O_5 entsprechendes Pentachlorid nicht existirt. Die höchste Chlorstufe welche dieses Metall bildet ist das Tetrachlorid VCl_4; dasselbe ist zwar leicht zu erhalten; aber es zersetzt sich ebenso leicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in das beständige Trichlorid VCl_3 und freies Chlor. Ferner habe ich nachgewiesen, das Wolfram ein dem Trioxyde entsprechendes Hexachlorid WCl_6 bildet; aber diese Verbindung ist ebenfalls leicht zersetzbar und zerfällt beim Erhitzen in das beständige Pentachlorid WCl_5 und Chlor.

Derselbe Mangel an Uebereinstimmung in der Zusammensetzung oder den Eigenschaften der höchsten Oxyde und Chloride findet ebenfalls statt beim Molybdän, dessen höchste Chlorstufe das Pentachlorid $MoCl_5$ ist[1]), und beim Schwefel, welcher ein Tetrachlorid bildet, welches sich schon unter 0° zersetzt[2]).

Diesen Beispielen habe ich ein neues hinzuzufügen. Man kennt bis jetzt kein Uranhexachlorid, sondern nur das entsprechende Oxy-

---

[1]) Liechti u. Kempe, Liebigs Ann. Bd. 169, S. 344.
[2]) Michaelis. Daselbst 170, 1.

Digitized by Google

chlorid $UO_2 Cl_2$ [1]). Alle Versuche das fehlende Chlorid zu erhalten waren vergeblich, aber statt desselben erhielt ich eine nicht weniger interessante Verbindung, nämlich das Uranpentachlorid $U Cl_5$.

Diese Verbindung bildet sich, neben dem wohlbekannten Tetrachlorid $U Cl_4$, wenn man trocknes Chlor über ein mässig erhitztes Gemisch von reiner Kohle und irgend einem Oxyde oder Oxychloride des Urans leitet. Die neue Verbindung existirt in zwei verschiedenen Zuständen. Lässt man das Chlor recht langsam zutreten, so erhält man lange, nadelförmige, dunkle Krystalle, welche im auffallenden Lichte metallgrün und im durchscheinenden prachtvoll rubinroth erscheinen. Wird das Chlor aber schnell eingeleitet, so entsteht ein braunes, leicht bewegliches Pulver. Die prachtvollen Octaëder des Tetrachlorides setzen sich in dem der erhitzten Mischung zu nächstliegendem Theile der Röhren ab. In einiger Entfernung davon findet man die dunkeln Nadeln des Pentachlorides gemischt mit mehr oder weniger des braunen Pulvers, welches indessen zum grössten Theil bis zum entferntesten Theile der Röhre fortgeführt wird.

Uranpentachlorid ist äusserst hygroscopisch und zerfliesst an der Luft schon nach wenigen Minuten zu einer gelblich grünen Flüssigkeit. In Wasser löst es sich mit zischendem Geräusche und unter Bildung von Salzsäuredämpfen.

Die Analysen verschiedener Präparate ergaben die folgenden Resultate:

	1.	2.	3.	4.
Gewicht des Pentachlorides.	Braunes Pulver. 0.8955	Brauues Pulver. 0.5726	Krystalle. 0.3364	Gemisch beider. 0.5436
Gewicht von $Ur_3 O_8$	0.6038	0.3868	—	0.3703
Gewicht von Ag Cl	1.4940	0.9937	0.5784	0.9178
Gewicht von Ag	0.0041	0.0014	0.0030	0.0027

Berechnete Zusammensetzung.			Gefunden. 1.	2.	3.	4.	Mittel.
U	240	57.49	57.24	57.35	—	57.83	57.47
Cl_5	177.5	42.51	42.43	43.01	42.90	41.93	42.32
	417.5	100.00	99.67	100.36		99.76	99.79

Zur weiteren Controle wurde das in einem zugeschmolzenen Röhrchen abgewogene Chlorid in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser gebracht, das Röhrchen durch Schütteln zertrümmert und das gebildete Oxyd mit einer Lösung von Kaliumpermanganat vollständig oxydirt.

1) 0.994 erforderten 25 Cbcm. einer Permanganatlösung, von der 1 Cbcm. 0.0008443 Sauerstoff entsprach. Es wurden

[1]) U = 240.

Digitized by Google

folglich verbraucht 2.12 pCt. Sauerstoff, während die Theorie 1.92 pCt. verlangt.

2) 0.2679 erforderten 6.1 Cbcm. derselben Lösung oder genau 1.92 pCt. Sauerstoff.

Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, wurde schön krystallisirtes Tetrachlorid auf dieselbe Weise analysirt:

2.203 erforderten 110.7 Cbcm. derselben Permanganatlösung oder 4.24 pCt. Sauerstoff anstatt der berechneten Menge von 4.18 pCt.

Erhitzt man Uranpentachlorid für sich oder in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd oder Chlor, so zerfällt es in Tetrachlorid und freies Chlor. Diese Dissociation beginnt in einer Kohlendioxydatmosphäre bei 120° und ist vollständig bei 235°; denn die Analyse des Rückstandes zeigt, dass genau ein Fünftel des Chlors entwichen war. Das Tetrachlorid ist ohne Zersetzung flüchtig.

Wenn man das Pentachlorid in einem Strome von trocknem Ammoniak erhitzt, so bildet sich ein schwarzes Nitrit, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

---

329. A. Ladenburg: Ueber das Mesitylen.

(Eingegangen am 5. August.)

Ziemlich allgemein ist die Ansicht verbreitet, Mesitylen sei symmetrisches Trimethylbenzol. Diese bildet sogar bei vielen Chemikern eine Grundlage für die Ortsbestimmung in aromatischen Verbindungen. Bekanntlich stützt sich diese Annahme auf Betrachtungen, welche Baeyer über die Condensation des Acetons angestellt hat und welche auf so einfachen, anschaulichen Vorstellungen beruhen, dass dieselben ohne weitere Bedenken als bewiesen betrachtet wurden, namentlich auch deshalb, weil durch die eingehenden und schönen Untersuchungen Fittig's über diesen Kohlenwasserstoff keine, gegen die Baeyersche Hypothese sprechende Thatsache gefunden wurde. Nichtsdestoweniger habe ich kürzlich, als ich für das Benzol die Prismenformel gegenüber der Sechseckformel vertheidigte, für das Mesitylen eine andere, unsymmetrische Formel vorgeschlagen, die allerdings ebensowenig bewiesen wurde, wie die frühere, welche aber nach den bis dahin bekannten Thatsachen ebensowenig für unzulässig erklärt werden konnte. Doch habe ich geglaubt, da ich mit Aufstellung dieser Hypothese den Ansichten der meisten Chemiker gegenübertrat, neues thatsächliches Material in dieser Beziehung beibringen zu sollen.

Jetzt habe ich diese Frage vollständig gelöst und zwar habe ich nachgewiesen, dass die 3 dem Benzolkern angehörigen Wasserstoffatome des Mesitylens symmetrisch liegen.

Digitized by Google

Die Entscheidung wurde durch die Translocirung einer den Wasserstoff substituirenden Gruppe gegeben, welche Methode ich schon früher bei Erörterung eines ähnlichen Falls mitgetheilt habe. Die Verschiebung eines substituirenden Elements von einem Platz an einen zweiten ist schon häufig vorgenommen worden, hier aber lag die Schwierigkeit vor, diese Substitution auch auf einen dritten Wasserstoff auszudehnen, und das so entstehende Produkt mit den beiden anderen zu vergleichen event. zu identificiren. Es ist mir gelungen, diese Schwierigkeit zu überwinden, wie sich aus den folgenden Thatsachen ergiebt.

Dinitromesytilen, welches sich sehr leicht und in grosser Menge aus Mesitylen darstellen lässt, wurde mit Hülfe von Schwefelammonium in das von Maule entdeckte Nitromesidin

$$C_6H(CH_3)_3(NO_2)(NH_2)$$

verwandelt. Leider habe ich diese Reaction nicht mit der Leichtigkeit ausführen können, wie es Maule angiebt. Bei Anwendung von 100 Grm. Dinitromesytilen habe ich in einem Falle 8, in dem anderen fast 14 Tage gebraucht, um die Reduction zu vollenden. — Das Nitromesidin schmilzt bei 72—73°, man erhält es in grossen, dicken und glänzenden gelben Prismen, wenn man die geschmolzene Verbindung langsam erkalten lässt. Mit Hülfe von Chloracetyl lässt sich daraus das Nitroacetylmesidin $C_6H(CH_3)_3(NH.C_2H_3O)NO_2$ gewinnen, welches kaum gefärbte, seideglänzende Nadeln bildet, die bei 188° schmelzen und ohne Zersetzung destilliren. Die Verbindung ist in warmem, selbst verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. Bemerkenswerth ist, dass sich bei der Einwirkung von Chloracetyl Salzsäure entwickelt und dass das Produkt weit mehr Nitroacetylmesidin enthält, als der Gleichung:

$$2\,C_9H_{10}(NH_2)(NO_2) + C_2H_3OCl = C_9H_{10}(NHC_2H_3O)NO_2 + C_9H_{10}(NH_2)(NO_2),HCl$$

entspricht. Allerdings wird salzsaures Nitromesidin gebildet, aber verhältnissmässig wenig, und dieses wird dem Rohprodukt durch warmes Wasser entzogen.

Das Nitroacetylmesidin lässt sich durch rauchende Salpetersäure oder besser durch ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure in Dinitroacetylmesidin

$$C_6(CH_3)_3(NHC_2H_3O)(NO_2)_2$$

verwandeln; man braucht nur die erhaltene Lösung in Wasser zu giessen und das ausgeschiedene Produkt aus heissem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, umzukrystallisiren. Man erhält es dann in glänzenden, blendend weissen Nadeln, die bei 275° schmelzen und sich bei längerem Verweilen auf dieser Temperatur bräunen.

Das Dinitroacetylmesidin wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf etwa 160° zersetzt. Nach dem Erkalten findet man farblose Krystallblätter, die durch Zusatz von Wasser rasch in gelbe Na-

Digitized by Google

deln zerlegt werden. Letztere wurden aus Alkohol umkrystallisirt und schmolzen dann bei 190—192°, sie sind offenbar identisch mit dem von Fittig aus Trinitromesitylen gewonnenen Dinitromesitylen, für welches er den Schmelzpunkt 193—194° angiebt.

Dasselbe erwärmt sich stark beim Uebergiessen mit Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist, so dass man diesen nur allmälig zusetzen darf und die Reaction durch Kühlung mässigt. Es entweicht viel Stickstoff und sehr bald ist Alles in Lösung gegangen. Beim Erkalten krystallisirt das entstandene Dinitromesitylen aus. Es wird zweckmässig mit Wasser destillirt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann fast farblose glänzende Nadeln, die bei 86° schmelzen und daher mit dem bekannten, von Hofmann entdeckten Dinitromesitylen identisch sind. Ich habe diese Identität noch dadurch weiter verfolgt, dass ich daraus durch Schwefelammonium Nitromesidin darstellte, dessen Schmelzpunkt zu 70—72° gefunden wurde.

Zur Gewinnung grösserer Mengen von Mononitromesitylen habe ich viele Methoden versucht, da ich nach den von Fittig angegebenen nur ungenügende Ausbeute erhalten und meistens das Produkt mit Mesitylen oder Dinitromesitylen verunreinigt gefunden habe. Nicht unbeträchtliche Mengen des Körpers gewinnt man bei Darstellung von Dinitromesitylen. Beim Umkrystallisiren des aus Mesitylen mit rauchender Salpetersäure erhaltenen Produkts bleibt in den letzten Mutterlaugen nach Verdunstung des Alkohols ein Oel, das bei der Destillation mit Wasser nahezu reines Nitromesitylen liefert und zwar etwa 10 pCt. des angewandten Mesitylens. Die Hauptmenge aber des zur Verarbeitung gekommenen Nitromesitylens, war aus Dinitromesitylen dargestellt, indem dieses zunächst in Nitromesidin übergeführt und dann durch Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol die Amidogruppe entfernt wurde. Die letztere Reaction bot mir Anfangs einige Schwierigkeiten, indem die Ausbeute stets eine geringe war, schliesslich aber habe ich befriedigende Resultate, etwa 40 pCt. des verwandten Mesitylens erhalten. Es versteht sich von selbst, dass die 2 letzten Methoden combinirt und so etwa die Hälfte des zur Anwendung gekommenen Mesitylens in Nitromesitylen verwandelt werden können.

Die Identität des aus Dinitromesitylen gewonnenen und des direct aus Mesitylen dargestellten Nitromesitylens, war bei den hervorragenden Eigenschaften dieser Verbindung nicht schwer nachzuweisen. Sie ist wohl die am schönsten krystallisirende von allen Mesitylenderivaten; ihren Schmelzpunkt fand ich zu 42° (Fittig und Storer: 41°), den Siedepunkt zu 255° (F. u. St.: 240—250°).

Das Nitromesitylen ward durch Zinn und Salzsäure in das von Fittig und Storer entdeckte Amidomesitylen verwandelt, ich fand dabei nöthig, aus dem Reductionsprodukt die Salzsäure zunächst zu

Digitized by Google

verdampfen, um aus der wässrigen Lösung des Rückstands, das Zinn durch H_2S vollständig entfernen zu können. Den schon bekannten Eigenschaften des Amidomesitylens habe ich folgende nachzutragen: der Siedepunkt der Base liegt bei 226—227°, sie erstarrt bei —15° noch nicht. In salzsaurer Lösung bildet sie mit Platinchlorid einen in heissem Wasser kaum löslichen Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heisser conc. Salzsäure in hübschen Nadeln mit goldgelbem Schimmer gewonnen werden kann. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_9H_{11}NH_2, HCl)_2PtCl_4$.

Durch Chloracetyl, das mit ausserordentlicher Heftigkeit auf das Mesidin einwirkt, wird dasselbe in ein Gemenge von chlorwasserstoffsaurem Salz und Acetylmesidin verwandelt, welchem man durch Wasser den ersten Körper entziehen kann. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, breiten und dünnen Prismen, hat die Formel $C_6H_2(CH_3)_3NH.C_2H_3O$, schmilzt bei 213—214° und sublimirt ohne Zersetzung in schönen Nadeln. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Amidomesitylen mit Eisessig. Sie löst sich in Salpetersäure von 1.4 sp. G. und wird daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Beim Eintragen in nicht zu concentrirte, rauchende Salpetersäure löst sie sich unter schwacher Bräunung die beim Schütteln verschwindet. Die Lösung wird durch Wasser nicht momentan gefällt, nach wenigen Augenblicken aber scheiden sich Flocken ab, welche sich nach und nach vermehren. Dieselben wurden, nach dem Waschen, aus Alkohol umkrystallisirt und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, die bei 186—188° schmolzen, also identisch sind mit dem schon oben erwähnten, aus Nitromesidin durch Acetylirung gewonnenen Nitroacetylmesidin. Die Identität wird über jeden Zweifel erhoben durch die Thatsache, dass das aus Acetylmesidin durch Nitrirung gewonnene Nitroacetylmesidin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° salzsaures Nitromesidin erzeugt, aus dem das Nitromesidin mit allen charakteristischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt 74° abgeschieden werden konnte.

Diese Thatsachen genügen, den oben geforderten Beweis zu führen: Seien *a* und *b* die zwei durch NO_2 vertretenen H-Atome in dem direct dargestellten Dinitromesitylen, werde die in *b* stehende NO_2-Gruppe bei Behandlung mit H_2S reducirt, so enthält das daraus gewonnene Dinitroamido- und Dinitromesitylen die 2 NO_2-Gruppen bei *a* und *c*. Die Identität der zwei Nitromesitylene beweist die Gleichwerthigkeit der H-Atome *b* und *c*.

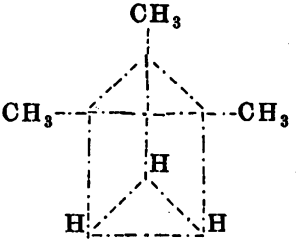
In der aus Dinitromesitylen dargestellten Mononitroverbindung steht demnach die NO_2-Gruppe bei *a*, würde sie in dem direct dargestellten bei *b* oder *c* stehen, so würde schon die oben nachgewiesene Identität beider Körper die Gleichheit der H-Atome *a* mit *b* resp. *a* mit *c* feststellen. Steht nun aber auch in dem direct gewonnenen Nitro-

Digitized by Google

mesitylen das NO_2 bei *a*, so wird das daraus gewonnene Nitromesidin die Amidogruppe in *a*, die Nitrogruppe in *b* oder *c* enthalten müssen. Da aber dieses Nitromesidin *b a* resp. *c a* identisch mit dem aus Dinitromesitylen gewonnenen *a b*, so folgt daraus die symmetrische Lage der H-Atome *b* resp. *c* mit *a*.

Es sind also die 3 dem Benzolkern angehörigen H-Atome des Mesitylens gleichwerthig.

Dadurch wird die kürzlich von mir für das Mesitylen vorgeschlagene Formel unmöglich und von der Prismenformel des Benzols ausgehend, könnte nur die nachstehende Figur:



als Symbol dem Mesitylen beigelegt werden. Dann aber würde Isophtalsäure 1, 2 und da Terephtalsäure unabhängig von jeder Benzolformel von mir als 1, 4 erkannt worden ist, so würde Phtalsäure, also auch Naphtalin 1, 3. Eine dem entsprechende Naphtalinformel ist allerdings möglich, aber nicht anschaulich und deshalb als symbolische Darstellung kaum brauchbar. Darin finde ich nun ein ernstes Bedenken gegen die Prismaformel.

Kekulé's Sechseck wird dadurch an Terrain gewinnen, wenn auch der Vorwurf, dass diese Formel mehr als 3 isomere Bisubstitutionsderivate zulasse, noch immer bestehen bleibt. Ich glaube, dass sie jetzt, wenn eine symbolische Darstellung des Benzols gegeben werden soll, in erster Linie zu nennen ist. Es erübrigt noch hinzuzufügen, dass Baeyer's Hypothese über die Condensation des Acetons und die Annahme, die Metaderivate des Benzols seien 1, 3, mit dieser Benzolformel eng verknüpft sind und daher noch immer nicht als bewiesen betrachtet werden können.

Kiel, im Juli 1874.

---

330. Victor Meyer und J. Locher: Ueber eine neue Bildungsweise der Aethylnitrolsäure.

(Eingegangen am 5. August).

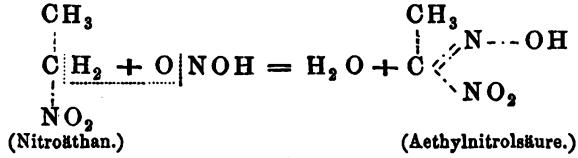
Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über die Nitrolsäuren haben wir eine Reaction aufgefunden, welche auf die Constitution dieser Körperklasse ein neues Licht wirft. Zu den bezüglichen

Digitized by Google

Versuchen wurden wir veranlasst durch die Beobachtung, dass durch Einwirkung der salpetrigen Säure aus primären Nitrokörpern wesentlich andere Produkte (Nitrolsäuren) entstehen, als aus secundären[1]), eine Thatsache, welche auffallend an die durchaus verschiedene Einwirkung der salpetrigen Säure auf primäre und secundäre aromatische Amine erinnert. Diese Analogie führte uns auf die Vermuthung, die salpetrige Säure möchte bei der Bildung der Nitrolsäuren die CH_2-Gruppe der primären Nitrokörper in ähnlicher Weise afficiren, wie die NH_2-Gruppe der primären Amine bei der Entstehung der Diazoverbindungen. Drückt man nun die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin in erster Linie stattfindende Reaction (Bildung von Diazobenzol, resp. dessen Derivaten) durch die Gleichung aus:

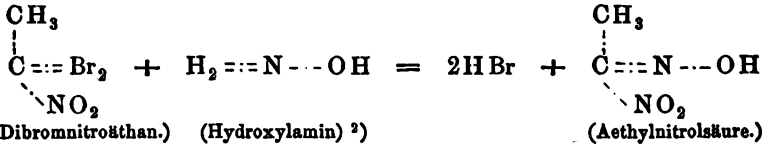
$$C_6H_5\text{---}NH_2 + NOOH = H_2O + C_6H_5\text{---}N{=}N\text{---}O\text{---}H,$$

so gewinnt hiernach für die bei Einwirkung der salpetrigen Säure stattfindende Umwandlung des Nitroäthans in Aethylnitrosäure, $C_2H_4N_2O_3$, die folgende Gleichung einige Wahrscheinlichkeit:



(Nitroäthan.) (Aethylnitrolsäure.)

Da nach der aus dieser Gleichung zu folgernden Constitutionsformel die Aethylnitrolsäure als ein Abkömmling des Hydroxylamins erscheint, so haben wir, um diese Formel zu prüfen, versucht, die Aethylnitrolsäure vom Hydroxylamin ausgehend zu erhalten, indem wir diese Base auf Dibromnitroäthan einwirken liessen:



(Dibromnitroäthan.) (Hydroxylamin)[2]) (Aethylnitrolsäure.)

Diese Reaction, zu deren Gelingen wir vor der Anstellung des ersten Versuchs selbst wenig Zutrauen hatten, verläuft wirklich leicht und bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne obiger Gleichung.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitroäthan.

Das für die Versuche erforderliche freie Hydroxylamin wurde aus dem Sulfat nach Lossen's[3]) Angabe bereitet, indem wir, jedes-

[1]) V. Meyer und J. Locher, diese Ber. VII, 670, 787.

[2]) Diese Constitutionsformel des Hydroxylamins ist durch die Untersuchungen Lossen's über isomere Benzoyl-Anisylderivate des Hydroxylamins (diese Ber. VI, 1893) bewiesen.

[3]) W. Lossen, Liebig's Ann. Suppl. VI, 284.

Digitized by Google

mal unmittelbar vor dem Versuche, eine abgewogene Menge reines schwefelsaures Hydroxylamin in wenig Wasser lösten und mit titrirtem Barytwasser versetzten. Wir wandten stets einige Tropfen Barytwasser weniger, als berechnet, an, um sicher nur Hydroxylamin und keinen Baryt (welcher möglicherweise seinerseits Zersetzungen hätte bewirken können) in der Lösung zu haben. Die Reaction verlangt theoretisch auf 1 Mol. Dibromid 3 Mol. Hydroxylamin (davon 2, um die entstehenden 2 Mol. Bromwasserstoff zu binden); wir verwandten indessen einen grössern Ueberschuss von Hydroxylamin (etwas mehr als 3 Theile Sulfat auf 1 Theil Dibromid), da wir fanden, dass bei Anwendung von weniger Base ein grosser Theil des Dibromnitroäthans unangegriffen blieb; übrigens fanden wir auch so nach stattgehabter Reaction noch etwas unverändertes Dibromid vor.

In die, wie angegeben, bereitete wässrige [1]) Hydroxylaminlösung wurde das sorgfältig gereinigte und vollkommen constant siedende Dibromnitroäthan, nachdem es, um eine feinere Vertheilung in der wässrigen Flüssigkeit zu bewirken, zuvor mit Alkohol vermischt war, eingetragen, darauf gut umgeschüttelt und dann die Mischung unter häufigem Umschütteln sich selbst überlassen. Der Beginn der Reaction kennzeichnet sich durch eine gelbliche Färbung der Flüssigkeit; nach kurzer Zeit hat die zuvor stark alkalisch reagirende Flüssigkeit saure Reaction angenommen. Wir liessen die Mischung bei den meisten Versuchen ca. 12 Stunden stehen, nachdem wir gefunden hatten, dass durch zwei- oder mehrtägiges Stehenlassen die Menge der gebildeten Nitrolsäure sich nicht weiter vermehrt. Wir schüttelten dann, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, die Flüssigkeit mehrmals mit Aether aus. Dieser hinterliess beim freiwilligen Verdunsten die gebildete Nitrolsäure sogleich in den charakteristischen, glänzenden, mehrere Centimeter langen Prismen, noch durch etwas adhärirendes öliges Dibromnitroäthan verunreinigt, welches durch etwa zweistündiges Liegen über Schwefelsäure vollkommen entfernt wird. (Ein Versuch mit reinem Dibromnitroäthan hatte uns gezeigt, dass dies trotz seines hohen Siedepunktes doch bei gewöhnlicher Temperatur so flüchtig ist, dass es beim Liegen über Schwefelsäure von dieser in kurzer Zeit ohne Rückstand zu lassen absorbirt wird.) Die so erhaltene Säure ist ohne weiteres fast völlig rein; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser oder Aether ist sie chemisch rein. Wir erhielten 32 pCt. der theoretischen Menge, eine Ausbeute, die nicht unbefriedigend erscheint, wenn man die grosse Zersetzbarkeit der Nitrolsäuren und die Thatsache berücksichtigt, dass nach stattgehabter

[1]) Wir haben auch einige Versuche mit alkoholischen Hydroxylaminlösungen angestellt; doch war dann die erhaltene Nitrolsäure weniger rein und sie musste durch Abpressen und Umkrystallisiren von schmierigen Beimengungen befreit werden, welche bei Anwendung wässriger Lösungen nicht auftreten.

Digitized by Google

Reaction noch unverändertes Dibromnitroäthan vorgefunden wurde. Die Analyse der so erhaltenen Säure ergab:

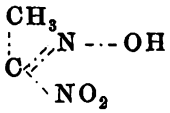
Berechnet für $C_2H_4N_2O_3$.		Gefunden.
C	23.08	23.27
H	3.85	4.13.

Die Identität mit der Aethylnitrolsäure folgt zudem durch die gänzliche Uebereinstimmung aller Eigenschaften. Die Substanz bildet lichtgelbe, durchsichtige Prismen mit bläulicher Fluoreszenz, in Aether und Wasser sehr leicht löslich, von intensiv süssem Geschmacke. Mit Alkalien giebt sie die charakteristische Rothfärbung. Sie schmilzt bei 81°, indem sie sich unter stürmischer Gasentwickluug und Aufkochen in eine nicht wieder erstarrende Flüssigkeit (Essigsäure)[1]) verwandelt. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sie unter Aufschäumen reichlich Stickoxydulgas[2]) (welches durch die Entflammung eines glimmenden Spahnes nachgewiesen wurde) und giebt Essigsäure, die durch Baryt von der Schwefelsäure befreit und dann in Silbersalz umgewandelt wurde. Das so erhaltene Silberacetat ergab nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser 64.11 und 64.81 pCt. Ag, während sich 64.67 berechnen. Durch all' diese Beobachtungen ist die Substanz als reine Aethylnitrolsäure charakterisirt.

Es lag nahe, auch Monobromnitroäthan mit Hydroxylamin zu behandeln, da so ein der Aethylnitrolsäure ähnlicher Körper entstehen konnte; als wir aber das Monobromid — das sich nach der kürzlich von Tscherniack[3]) beschriebenen Methode leicht vollkommen rein erhalten lässt — in der oben beschriebenen Weise auf Hydroxylamin einwirken liessen, wurde keine Spur eines krystallisirten Körper erhalten.

Nitroäthan, in gleicher Weise mit Hydroxylamin behandelt, blieb völlig unangegriffen.

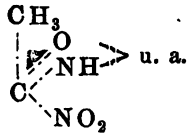
Die beschriebene Bildungsweise der Aethylnitrolsäure macht für dieselbe die oben gebrauchte Constitutionsformel:



sehr wahrscheinlich; auch ihre Entstehung aus Nitroäthan und salpetriger Säure, so wie alle bis jetzt bekannten Umsetzungen der Aethylnitrolsäure (diese Ber. VII, S. 425 ff.) stehen mit dieser Formel sehr gut in Einklang. Man darf indessen nicht übersehen, dass auch andere Formeln, wie:

[1]) Vgl. V. Meyer, diese Ber. VII, 429.
[2]) Ibid. 432.
[3]) Diese Ber. VII, 918.

Digitized by Google



sich mit der neuen Bildungsweise, wenn auch weniger ungezwungen, in Uebereinstimmung bringen lassen.

Wir versuchen gegenwärtig, wie wir die Nitrolsäure aus Hydroxylamin erhalten haben, nun auch umgekehrt Hydroxylamin durch Spaltung der Aethylnitrolsäure zu gewinnen.

Der Gedanke lag uns nahe, in ähnlicher Weise die Einwirkung noch anderer organischer Halogenverbindungen auf Hydroxylamin zu untersuchen; doch halten wir uns hierzu nicht berechtigt, da bekanntlich Lossen mit der Untersuchung der kohlenstoffhaltigen Abkömmlinge des Hydroxylamins beschäftigt ist.

Zürich, Juli 1874.

---

331. Robert Schiff: Ueber die Einwirkung von Bromallyl auf salpetrigsaures Silber.

(Eingegangen am 5. August.)

In diesen Berichten (VII, S. 225) theilt Hr. E. Brackebusch in Hamburg Versuche über die Einwirkung von Bromallyl auf Silbernitrit mit, welche im Wesentlichen folgendes ergaben: Das Produkt ist eine aus 2 Schichten bestehende Flüssigkeit; die obere, in Wasser lösliche ist salpetrigsaures Allyl und siedet bei 85°; die untere, ölige Schicht ist Nitropropylen, Siedepunkt 96°. Für beide ergab die Analyse die Formel $C_3H_5NO_2$. Die ölige Schicht giebt reducirt Allylamin und giebt mit alkoholischem Natron und Kali Niederschläge von der zu erwartenden Formel $C_3H_4NaNO_2$ und $C_3H_4KNO_2$.

Diese Mittheilungen enthalten einige wenig wahrscheinliche Punkte. Zunächst ist es etwas auffallend, dass die beiden Isomeren nicht, wie sonst stets die Nitrite und Nitroderivate der einatomigen Alkoholradicale, mit einander mischbar und in Wasser unlöslich sind, sondern als 2 getrennte Schichten auf einander schwimmen. Ferner ist der Siedepunkt des Allylnitrürs (Nitropropylen's) bei 96° auffallend niedrig, wenn man bedenkt, dass normales Nitropropan bei 125 — 127° und Pseudonitropropan bei 115—118° siedet, und im Allgemeinen die Allylverbindungen ungefähr eben so hoch wie die normalen, circa 10° höher als die Pseudopropylverbindungen sieden.

Aus diesem Grunde liess Hr. Prof. V. Meyer zunächst einige vorläufige Versuche durch Hrn. J. Locher ausführen, um die Brackebusch'schen Angaben zu prüfen. Diese Versuche, angestellt mit

Digitized by Google

95 Gr. reinem, sorgfältig getrocknetem Bromallyl, ergaben folgendes: Die Reaction verläuft wie Hr. Brackebusch angiebt, äusserst heftig und gute Kühlung ist durchaus erforderlich. Gase entweichen in reichlicher Menge. Das abdestillirte Product bildete 2 Schichten. Die obere, nach Brackebusch's Angaben Allylnitrit, ist Wasser, dem nur äusserst geringe Mengen einer niedriger siedenden, organischen Flüssigkeit beigemengt sind.

Die untere Schicht, nach Brackebusch Nitropropylen vom Siedepunkt 96°, ist eine ganz inconstant, von circa 70°—110° siedende, viel Bromallyl enthaltende Flüssigkeit, welche stickstoffhaltig ist. Da bei wiederholter Rectification sich kein constanter Siedepunkt zeigte, so wurde eine Fraction, die von etwa 90°—100° überging, gesammelt, welche das Brackebusch'sche Nitropropylen vom Siedepunkt 96° enthalten musste. Dieselbe war sehr reich an Brom und gab mit alkoholischer Natronlauge einen weissen, stickstofffreien, organische Substanz enthaltenden Niederschlag, (nach Brackebusch wäre derselbe $C_3 H_4 NaNO_2$) mit alkoholischem Kali schied sich allmählig ein krystallinisches Präcipität ab, welches aus Bromkalium mit sehr geringer Beimischung organischer Substanz bestand. (Nach Brackebusch wäre dies $C_3 H_4 KNO_2$.)

Diese, von den Angaben des Hrn. Brackebusch völlig abweichenden Resultate veranlassten eine schriftliche Anfrage bei Hrn. Dr. Wibel in Hamburg und dieser hatte die Gefälligkeit, eine grössere Abhandlung des Hrn. Brackebusch zu übersenden, welche der philosophischen Facultät in Göttingen als Inauguraldissertation vorgelegt worden ist, und in welcher die, in diesen Berichten nur kurz beschriebenen Versuche ausführlich mitgetheilt und durch Analysen belegt sind. Auffallend erschien es, dass in dieser Abhandlung, für die beschriebenen Produkte theilweise ganz andere Eigenschaften angegeben sind, als in der Mittheilung in den Berichten; das Nitropropylen siedet (nach der Dissertation) constant bei 107°, nach der Angabe in den Berichten bei 96°; das Allylnitrit nach der Dissertation bei 93°, nach der Notiz in den Berichten bei 85°.

An der Hand dieser ausführlichen Mittheilungen unternahm ich nun, veranlasst durch Hrn. Prof. V. Meyer, eine vollständige Wiederholung der Brackebusch'schen Versuche; allein obgleich ich mit beträchtlichen Mengen arbeitete, konnte ich doch die von Brackebusch beschriebenen Produkte nicht erhalten.

Ich brachte 377 Gr. reines gut getrocknetes Bromallyl mit 530 Gr. ebenfalls völlig trocknen Silbernitrit[1]) in 6 getrennten Operationen in

[1]) Das Silbernitrit wurde mit ausgeglühtem Sande vermischt, da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass ohne diese Vorsichtsmassregel durch die äusserst heftige Reaction der Kolben zersprang. Die gleiche Vorsichtsmassregel wandte auch Hr.

Digitized by Google

mit aufsteigendem Kühler verbundenen Kolben sehr allmählig zusammen. Die äusserst stürmische Reaction wurde durch gute Kühlung gemässigt; während ihres Verlaufs entweichen brennbare Gase, Stickoxyd und weisse, trotz des sehr langen Kühlers uncondensirbare Dämpfe. Die nach stattgehabter Reaction durch Abdestilliren im Oelbade aus den 6 Kolben gewonnenen Flüssigkeiten wogen zusammen 113 Grm. Das Produkt bestand aus 2 Schichten. Die obere Schicht, 20.5 Grm. betragend, ist fast reines Wasser. Durch wiederholte Destillation derselben und gesondertes Auffangen des Flüchtigsten konnten neben grossen Mengen reinen Wassers, daraus circa 2½ Grm., niedriger aber ganz inconstant siedender organischer Flüssigkeit erhalten werden Da nach Brackebusch (Dissertation) der bei 93° siedende Salpetrigsäureallyläther hier zu suchen war, wurde das bei 90°—95° Uebergegangene (0.44 Gr.) für sich aufgefangen. Es ist eine farblose, brennbare, stark nach Allylalkohol riechende Flüssigkeit. (Nach Brackebusch Dissertation S. 30) soll das Allylnitrit nicht brennbar sein.) Die erhaltene Quantität enthielt Wasser und war offenbar noch sehr unrein. Da mit einer Menge von nicht ½ Grm. eine weitere Reinigung unmöglich, so wurde sie zusammen mit den ihr zunächst liegenden, wässrigen Fractionen mit Eisen und Essigsäure reducirt, mit Natronlauge destillirt und die Dämpfe in Salzsäure aufgefangen. Nach Verdampfen der Säure blieb ein geringer zur Analyse ungenügender Rückstand, welcher mit Platinchlorid den charakteristischen gelben Niederschlag von Platinsalmiak gab. Es hatte sich also eine kleine Menge Ammoniak gebildet.

Ich schritt nun zur Prüfung der erhaltenen öligen Schicht, (im Ganzen 92.5 Grm.), welche das Nitropropylen enthalten soll. Bei der Destillation erwies sie sich als sehr reich an Bromallyl. Durch oftmalige systematische Fractionirung versuchte ich ein constant siedendes Nitroprodukt zu isoliren, was mir aber nicht gelang. Die Flüssigkeit kochte von 65°—112°, ohne an einer anderen Stelle als beim Siedepunkt des Bromallyls annähernd constant zu werden. Da nach Brackebusch (Dissertation S. 24) das hier zu suchende Nitropropylen constant bei 107° siedet, so fing ich das bei 103°—110° Uebergegangene gesondert auf. Es ist farblos, vom Geruche der Allylverbindungen, enthält Stickstoff und auch Brom. Die ganze Menge dieser Fraction betrug 5—6 Grm. Im Kolben hinterblieb circa ½ CC. brauner Flüssigkeit, deren Dämpfe das Thermometer über 114° steigen liessen. Zwischen 70° (dem Siedepunkt des Bromallyls) und 100° ging eine auch nach 7maligen Fraktioniren gänzlich inconstant siedende Flüssigkeit über, welche Stickstoff enthält. Was das bei 103°—110° Uebergegangene betrifft, so charakterisirte es nicht nur der Gehalt an Brom,

Brackebusch bei der Einwirkung von Tribromhydrin auf Silbernitrit an. (Dissertation.)

Digitized by Google

sondern sein ganzes Verhalten als ein Gemisch; es siedet inconstant, und giebt mit alkoholischem Kali und Natron krystallinische Niederschläge, deren Menge jedoch im Verhältniss zur angewandten Flüssigkeit gering ist. Der mit alkoholischem Kali erhaltene Niederschlag ist eine organische Kaliumverbindung und besteht nicht, wie bei der Anwendung der Fraction 90°—100°, (im Versuche des Hrn. Locher) in welcher nach Brackebusch's erster Mittheilung der Nitrokörper zu suchen war, aus Bromkalium. Da eine weitere Reinigung mit der geringen Menge nicht mehr thunlich, so wurde der grösste Theil der Fraction 103°—110° (circa 4 Gr.) mit Eisen und Essigsäure reducirt; nach Brackebusch soll hierbei reines Allylamin entstehen. Ich destillirte die reducirte Flüssigkeit mit Natronlauge, leitete die Dämpfe in Salzsäure und dampfte zur Trockne. Es hinterblieb ein Salz, welches aus Salmiak bestand, dem eine unwägbare Spur Salz einer organischen Base beigemengt war; durch die Hofmann'sche Reaction (Chloroform mit alkoholischem Kali) wurde nämlich ein zwar sehr schwacher, aber deutlich erkennbarer Carbylamingeruch erhalten. Die Menge organischer Base ist aber jedenfalls äusserst minimal; denn das aus dem Salze bereitete Platindoppelsalz hatte ganz das Aussehen des Platinsalmiaks und ergab bei der Analyse 43.93 pCt. Platin, während Platinsalmiak 44.22 pCt. und Allylaminplatinclorid 37.6 pCt. Platin verlangen. Hiernach war es ein mit unbestimmbaren Spuren organischer Beimengungen verunreinigter Platinsalmiak. Im Ganzen wurde kaum $\frac{1}{3}$ Grm. Platindoppelsalz erhalten.

Nach meinen Versuchen besteht also das Produkt der Einwirkung von Bromallyl auf Silbernitrit in gasförmigen Produkten, Wasser und einem Oel, welches noch sehr reich an Bromallyl ist, daneben aber andere Stickstoff enthaltende Produkte enthält, die nach den damit vorgenommenen Versuchen jedenfalls nur sehr wenig des von Brackebusch beschriebenen Körpers enthalten können. Dass dieselben Nitroverbindungen überhaupt enthalten, ist nach den angeführten Versuchen wahrscheinlich, ohne dass es mir jedoch möglich war, eine solche zu isoliren; diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, dass einmal bei der Rectification des höchst siedenden Antheils, nachdem das Produkt gänzlich überdestillirt war und die Dämpfe im Kolben überhitzt wurden, der Kolben unter Detonation zertrümmert wurde. Jedenfalls aber ist die Menge und die Natur der entstehenden Nitrokörper eine solche, dass es bei Anwendung von 377 Grm. Bromallyl unmöglich ist, solche zu isoliren.

Ich veröffentliche diese rein negativen Resultate, um auf die Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich bei der Ausführung der von Brackebusch beschriebenen Versuche zeigen und die man bei der Lectüre seiner Arbeit gewiss nicht im Entferntesten vermuthet. Ich kann durch meine Versuche seine Angaben nicht als widerlegt be-

Digitized by Google

trachten, da positive Resultate mehr als negative beweisen; doch gebe ich mich der Hoffnung hin, dass meine Publication Hrn. Brackebusch veranlassen werde, die Bedingungen näher mitzutheilen, unter denen man arbeiten muss, um die von ihm erzielten Resultate bestätigen zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, Juli 1874.

---

332. V. v. Richter: Zur Synthese der aromatischen Säuren.

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. Juli.)

Vor etwa 3 Jahren gab ich ein neues Verfahren an, zur Synthese der benzol-derivirten Säuren, bestehend in der Einwirkung von Cyankalium auf halogen-substituirte Nitrokörper. Obgleich die angegebene Reaction ziemlich bemerkenswerth ist und eine directe Ersetzung der Gruppe Nitro durch die Gruppen CN und CO_2H gestattet, so ist dieselbe doch seitdem fast von Niemand wiederholt worden; nur in einer italienischen Correspondenz findet sich eine kurze Notiz, dass Paterno nach meinem Verfahren aus der Nitrobenzoësäure eine Dicarbonsäure erhalten [1]) habe. Die Resultate, die ich damals gewonnen, sind seitdem theilweise, auf anderem Wege, bestätigt worden; so wird jetzt allgemein angenommen, dass die Reihe des Dinitrobenzols, wie ich es zuerst nachgewiesen, nicht zur Parareihe gehöre. Die Uebereinstimmung meiner Resultate untereinander entfernte für mich jeden Zweifel in den normalen Lauf der Reaction. Da aber in letzter Zeit mehrfach Uebergänge erhalten wurden, die meinen Uebergängen nicht entsprachen, so hielt ich es für angezeigt, durch neue Versuche in derselben Richtung den Mechanismus und Verlauf der erwähnten Reaction sicherer festzustellen. Ich wählte dazu vorerst das Nitrodibrombenzol, aus welchem die Bildung von Dibrombenzoësäure zu erwarten war:

$$C_6H_3\begin{cases}Br_2\\NO_2\end{cases} \text{ giebt } C_6H_3\begin{cases}Br_2\\CN\end{cases} \text{ und } C_6H_3\begin{cases}Br_2\\CO_2H.\end{cases}$$

Es ist vielfach festgestellt worden, dass die Reactionsfähigkeit einer im Benzolkern fest gebundenen Gruppe durch den Eintritt anderer negativer Gruppen bedingt wird. So kann z. B. im Brombenzol das Brom durch die Gruppen OH und NH_2 ersetzt werden, nach Eintritt einer oder mehrerer Nitrogruppen in dasselbe. Ferner findet die Ersetzung um so leichter statt, je grösser die Zahl der eingetretenen Gruppen: — das Dinitro- und Trinitrobrombenzol reagiren leichter als das Mononitrobrombenzol. Aehnlich wird bei meiner Reaction

[1]) Diese Berichte VI, 1203.

Digitized by Google

die Ersetzung der Nitrogruppe durch Cyan durch den Eintritt von Halogenen bedingt. Meine früheren Versuche in dieser Richtung betrafen Nitroderivate des Benzols und Toluols mit nur einem Halogenatome; bei den Nitroderivaten mit mehreren Halogenatomen konnte man erwarten, dass die Reaction mit Cyankalium bei niedrigeren Temperaturen stattfinden werde, und dass daher sicherere Schlüsse über den Gang und die Richtung der Reaction möglich wären. Es hat sich denn dies auch an den Versuchen mit dem Nitrodibrombenzol bestätigt.

Das Nitrodibrombenzol wurde aus bei 89° schmelzendem Dibrombenzol dargestellt; aus Alkohol krystallisirt schmolz es bei 84°. Je 2 — 3 Grm. desselben wurden mit der halben Menge reinem Cyankalium und starkem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 140° erhitzt. Das Stattfinden der Reaction äussert sich, wie in früheren Fällen, in der Bildung von kohlensaurem Ammoniak, welches sich beim Erkalten der Röhren in deren vorderen Theile absetzt; im Inhalt liess sich deutlich salpetrigsaures Kali nachweisen. Die erhaltene dunkelbraune Masse wurde alsdann, zur Ueberführung des Nitrils in die Säure, mit alkoholischer Kalilösung gekocht, wobei reichliche Ammoniakentwickelung stattfand. Die dunkle Lösung wurde filtrirt, mit Salzsäure gefällt und die gefällte Säure in kohlensaurem Ammoniak gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die so erhaltene farblose Säure wurde in das Bariumsalz übergeführt. Letzteres ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in kleinen Wärzchen, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. An der Luft getrocknet hat das Bariumsalz die Formel

$$(C_6 H_3 Br_2 . CO_2)_2 Ba + 6 H_2 O.$$

0.2298 Gr. des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.0318 Gr. Wasser und gaben 0.0556 $BaCO_3$:

	Berechnet.		Gefunden.
$(C_7 H_3 Br_2 O_2)_2$	588	69.5	—
Ba	137	17.05	16.9
$6 H_2 O$	108	13.45	13.8
	803	100.	

Das Calciumsalz der Säure ist ebenfalls sehr leicht löslich und krystallisirt nur undeutlich. Ueber Schwefelsäure getrocknet hat es die Formel $(C_7 H_3 Br_2 O_2)_2 Ca + 3 H_2 O$.

0.3170 Gr. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 130° 0.0270 Gr. Wasser und gaben 0.0518 Gr. $CaCO_3$.

	Berechnet.		Gefunden.
$(C_7 H_3 Br_2 O_2)_2$	558	85.6	—
Ca	40	6.1	6.4
$3 H_2 O$	54	8.3	8.5
	652	100.	

Digitized by Google

Die aus den Salzen ausgeschiedene freie Säure krystallisirt aus heissem Wasser in perlmutterglänzenden, flachen Nadeln, die bei 151° schmelzen; sublimirt schmolz die Säure bei 151—152°. Ihre Formel ist $C_7 H_4 Br_2 O_2$.

0.0786 Gr. der Säure gaben mit Ca O geglüht 0.1042 Gr. Ag Br = 0.0443 Gr. Brom.

	Berechnet.	Gefunden.
$C_7 H_4 Br_2 O_2$	56.9 pCt. Br.	56.5 pCt. Brom.

Demnach entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol eine Dibrombenzoësäure. Dieselbe scheint noch nicht erhalten worden zu sein: die durch Bromirung von Benzoësäure entstehende Dibromsäure schmilzt bei 223—227°, während die sogenannte Dibromdracylsäure von Beilstein und Geitner, deren Schmelzpunkt nicht angegeben, ein schwer lösliches Kalisalz bildet.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Nitrodibrombenzol in alkoholischer Lösung geschieht schon bei 120°; die Ausbeute an Säure betrug 20 pCt., dürfte aber bei grösserer Vorsicht leicht erhöht werden. Demnach lässt sich die Bildung von Dibrombenzoësäure kaum anders erklären als durch eine directe Ersetzung der Nitrogruppe durch Cyan, welches alsdann in Carboxyl verwandelt wird. Bei den Nitroprodukten mit einem Halogenatom findet die Reaction, wie früher angegeben, erst bei 180—260° statt. Man kann daher erwarten, dass das Tribrom- und Tetrabromnitrobenzol schon unter 100° reagiren werde; alsdann dürfte kaum ein Einwand möglich sein, dass die Reaction anders verlaufe, als in der von mir angegebenen Richtung. Ob bei dieser Reaction in den gegebenen Fällen eine Umlagerung stattfindet, muss durch weitere Untersuchungen festgestellt werden. Bei der Uebereinstimmung aber der von mir erhaltenen 6 Uebergänge in den drei isomeren Reihen, scheinen mir derartige systematische Umlagerungen vorläufig nicht erklärlich.

---

333. F. Wreden und A. Fuchs: Analysen von Mineralwassern und Salz aus Ciechocinek (Polen, Gouv. Warschau).

(Eingegangen am 6. August.)

Ciechocinek ist ein stark frequentirter Badeort Polens, sechs Stunden Fahrt per Eisenbahn von Warschau an der Weichsel gelegen. Das Wasser der Quellen von Ciechocineck gehört, soweit untersucht, zu den kohlensäurearmen, salinischen, brom- und jodhaltigen Wassern.

I. Wasser der sogenannten „fünfprocentigen Soljanka." Das an der Quelle vollkommen klare Wasser setzt mit der Zeit an der Luft einen geringen braungelben Niederschlag ab, welcher Thonerde, organische Substanzen, kohlensaure Salze, sowie Spuren von

Digitized by Google

Eisenoxyd uud Phosphorsäure enthält. Freie Gase sind in dem Wasser nicht vorhanden. Temperatur 13° C, spec. Gewicht 1.0281 (22° C). Reaction auf Lacmus neutral, nach einiger Zeit schwach alkalisch.

II. Wasser der artesischen Quelle. An der Luft setzt das anfangs klare Wasser einen Niederschlag ab (in 1000 Grm. Wasser gef. 0.04 Grm.), welcher aus kohlensauren Salzen, Thonerde, organischen Substanzen, Spuren von Eisenoxyd und Phosphorsäure besteht. Freie Gase sind in dem Wasser nicht enthalten. Temperatur 14.5° C; spec. Gew. 1.0034 (20° C). Reaction auf Lacmus neutral, nach einiger Zeit schwach alkalisch.

III. Salz aus der „fünfprocentigen Soljanka." Nicht vollständig in Wasser löslich (bei 110° getrocknetes Salz lässt 1.005 pCt. Rückstand). Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch. In schwacher Salzsäure unter Aufbrausen vollkommen löslich,

	In 1000 Gr. Wasser gefunden:		In 100 Gr.:
	I. Fünfprocentige Soljanka.	II. Artesische Quelle.	III. Salz.
Cl	22.5692	1.9465	55.8145
SO^3	0.7051	0.0478	1.2799
Na_2O	17.7053	1.6180	91.3015
K_2O	0.1603	0.0122	Spuren
Li_2O	0.0157	—	—
CaO	1.4873	0.2359	2.9726
CaO (in lösl. Salzen)	1.3752	0.0693	—
MgO	0.9052	0.0974	1.8346
Br	0.0700	Spuren	Spuren
J	0.0027	—	Spuren
$Al_2(HO)_6$ . . .	0.0035	0.0066	0.0314
SiO_2	0.0230	0.0127	0.0501
CO_2 (Gesammtgeh.)	nicht direct bestimmt. Spuren von Ba-, Sr-, Fe- und Phosphorsäureverbindungen. Ausserdem organische Substanzen.	0.3708 Spuren von Ba-, Fe-, Salpeter- und Phosphorsäureverbindungen. Organische Substanzen.	0.4400 Spuren von Eisenoxyd und organischen Substanzen.

Belegszahlen.

Zu I.

1) a. 25 CC. Wasser ergaben 2.3500 Gr. Ag Cl + Ag Br + Ag J od. 91.4263 p. M.

b. 10.2934 Gr, Wasser ergaben 0.9405 Gr. Ag Cl + Ag Br + Ag J od. 91.3692 p. M.

2) a. 617 Gr. Wasser ergaben 0.001207 Gr. J od. 0.002 p. M. (Nach Bunsen, 104 CC Chlorwasser entsprachen 0.05342 Gr. J.)

Digitized by Google

b. 617 Gr. Wasser ergaben 0.002058 Gr. J od. 0.0033 Gr. J p. M. (100 CC. Chlorwasser = 0.04995 Gr. J).

3) 617 Gr. Wasser ergaben 0.04319 Gr. Br od. 0.0700 Gr. p. M. (nach Bunsen, 104 CC. Chlorwasser = 0.05342 Gr. J).

4) a. 400 CC. Wasser ergaben 0.8295 Gr. $BaSO_4$ od. 0.6924 Gr. SO_3 p. M.

b. 50 CC. Wasser ergaben 0.1077 Gr. $BaSO_4$ od. 0.7178 Gr. SO_3 p. M.

5) 5.6058 Gr. Rückstand (bei 180° getrocknet) ergaben 0.0033 Gr. SiO_2 od. 0.0230 Gr. p. M.

6) Im Filtrat von 5) erhalten 0.0005 Gr. Al_2O_3 od. 0.0035 Gr. $Al_2(HO)_6$ p. M.

7) a. Im Filtrat von 6) erhalten 0.2140 Gr. CaO od. 1.4693 Gr. p. M.

b. 39.9224 Gr. Wasser ergaben 0.0621 Gr. CaO od. 1.5053 Gr. p. M.

8) 899.0 Gr. Wasser enthielten nach einstündigem Kochen (nach Fresenius) 1.2497 Gr. CaO in Lösung od. 1.3752 Gr. p. M.

9) a. Im Filtrate von 7a. erhalten 0.376 Gr. $P_2Mg_2O_7$ od. 0.9289 Gr. MgO p. M.

b. Im Filtrate von 7b. erhalten 0.0976 Gr. $P_2Mg_2O_7$ od. 08816 Gr. MgO p. M.

10) a. 50 CC. Wasser ergaben 1.7375 Gr. NaCl + KCl + LiCl od. 33.7987 p. M.

b. 50 CC. Wasser ergaben 1.7305 Gr. NaCl + KCl + LiCl od. 33.6212 p. M.

11) 50 CC. Wasser ergaben 0.0428 Gr. K_2PtCl_6 od. 0.1603 Gr. K_2O p. M.

12) 1096.5 Gr. Wasser ergaben 0.0443 Gr. Li_3PO_4 od. 0.0157 Gr. Li_2O p. M.

13) 39.9244 Gr. Wasser ergaben 1.5366 Gr. Salzrückstand (180°) od. 38.4878 p. M.

Zu II.

1) 100 CC. Wasser ergaben 0.7895 Gr. AgCl (Spuren von AgBr).

2) 1000 CC. - - 0.1400 Gr. $BaSO_4$.

3) 500 CC. - - 1.5410 Gr. NaCl + KCl.

4) 500 CC. - - 0.0300 Gr. K_2PtCl_6.

5) 2.1540 Gr. Rückstand ergaben 0.1303 Gr. CaO.

6) Im Filtrat von 5) erhalten 0.1497 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

7) 6.1692 Gr. Rückstand ergaben 0.0201 Gr. SiO_2

8) Im Filtrat von 7) enthalten 0.0104 Gr. Al_2O_3.

9) 1000 CC. Wasser enthielten 0.3812 Gr. CO_2 (nach Bunsen; die Kohlensäure wurde in Aetzkalilauge aufgefangen und durch Gewichtszunahme besimmt).

Digitized by Google

10) 766.5 Gr. Wasser enthielten nach einstündigem Kochen 0.0521 Gr. CaO in Lösung.
11) 1000 Gr. Wasser hinterliessen im Mittel 3.8999 Gr. Rücksand 180°.

Zu III. Das Salz zu den Bestimmungen bei 110° getrocknet.

1) 2.5201 Gr. Salz ergaben 5.6858 Gr. AgCl Spuren von Br und J).
2) 16.6330 Gr. - - 0.6200 Gr. $BaSO_4$.
3) 3.1293 Gr. - - 0.0137 Gr. CO_2.
4) 8.5851 Gr. - - 0.0043 Gr. SiO_2.
5) Im Filtrat von 4) erhalten 0.0027 Gr. Al_2O_3.
6) - - - 5) - 0.2559 Gr. CaO.
7) - - - 6) - 0.4378 Gr. Gr. $P_2Mg_2O_7$.
8) 2.5201 Gr. Salz ergaben 2.1710 Gr. NaCl (Spuren von KCl).
9) 1.1945 Gr. - - 0.0597 Gr. Wasser (chemisch gebunden) und organische Substanzen.

Berechnet man die Znsammensetzung der festen Bestandtheile in den untersuchten Mineralwassern, sowie des trockenen Salzes nach der verhältnissmässig abnehmenden Löslichkeit der Salze in Wasser, so gelangt man zu folgender Tabelle.

	In 1000 Gr. Wasser:		In 100 Gr.:
	I. „Fünfprocentige Soljanka."	II. Artesische Quelle.	III. Salz (bei 100°).
$CaSO_4$	1.1987	0.0813	2.1758
$MgBr_2$	0.0805	Spuren	Spuren
MgJ_2	0.0030	—	Spuren
$CaCl_2$	1.7480	0.0710	3.0061
NaCl	33.4116	3.0534	86.1474
KCl	0.2539	0.0193	Spuren
LiCl	0.0444	—	—
$MgCl_2$	1.3618	0.0522	2.1589
$CaCO_3$	0.2002	0.2975	1.0000
$MgCO_3$	0.6590	0.1581	MgO = 0.9253
SiO_2	0.0230	0.0127	0.0501
$Al_2(HO)_6$	0 0035	0.0101	Al_2O_3 = 0.0314
Summa	38.9876	3.7556	100.4959
CO_2 (halbgebunden)	nicht direct bestimmt.	0.1571	—

Warschau, 23. Juli / 4. August 1874.

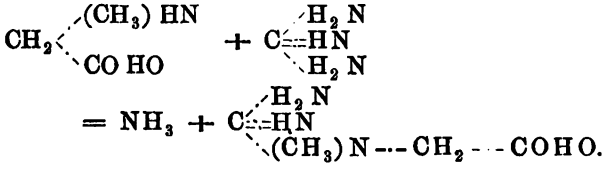
Digitized by Google

334. E. Baumann: Ueber eine Verbindung von Sarkosin und Guanidin.

(Mittheilung aus dem physiol.-chem. Institute zu Strassburg.)

Eingegangen am 6. August.

Vor Kurzem beschrieb ich die Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Guanidin, bei der, unter Ammoniakabspaltung, Dicyandiamidin[1]) gebildet wird. Von dem Gedanken ausgehend, dass man durch eine analoge Reaction, nämlich durch Einwirkung von Sarkosin auf Guanidin, falls auch hierbei eine glatte Abspaltung von Ammoniak erfolgte, leicht zu einer Synthese des Kreatins gelangen konnte, welche zugleich beweisend für dessen Constitution war, versuchte ich, diese beiden Körper unter geeigneten Verhältnissen auf einander einwirken zu lassen. Die Zersetzung, wenn sie in der gewünschten Weise verlief, ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche führten zwar nicht zu dem gewünschten Resultate, hauptsächlich aus dem Grunde, weil die Guanidinsalze, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, durch geschmolzenes Sarkosin nicht zerlegt werden, beim weiteren Erhitzen aber condensirte Produkte liefern, von welchen Nencki[2]) kürzlich das Guanamin beschrieben hat. Dieselben führten indessen zu einer directen Verbindung von Sarkosin und Guanidin, die einer kurzen Erwähnung werth sein möchte.

Erhitzt man Sarkosin mit salzsaurem Guanidin, so erhält man eine klare, geschmolzene Masse, die in heissem Alkohol leicht löslich ist; aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, tafelförmige Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten wurden, die Analyse derselben führte zu der Formel einer Verbindung von salzsaurem Guanidin und Sarkosin:

	Gefunden.	Theorie.
C	26.24	26.02
H	7.06	7.04
Cl	18.87	19.24.

Dieselbe Verbindung bildet sich schon, wenn man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Guanidin eine Zeit lang mit Sarkosin

[1]) Diese Ber. VII, 446.
[2]) Diese Ber. VII, 775.

Digitized by Google

kocht. Entfernt man die Salzsäure aus der Verbindung durch Silberoxyd, so erhält man nach dem Verdunsten eine syrupöse Masse, die an der Luft keine Kohlensäure anzieht; über Schwefelsäure gestellt wird sie allmälig krystallinisch, konnte aber nicht in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

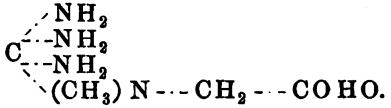
Beim Kochen der salzsauren Verbindung mit Quecksilberoxyd tritt keine Oxydation ein, sondern es bildet sich ein schwerer, weisser Niederschlag einer Quecksilberverbindung des Guanidins, deren Bildung ich früher bei der Oxydation des Alakreatins [1]) beobachtet hatte.

Beim Verdunsten der salzsauren Lösung der Verbindung mit Platinchlorid, tritt ebenfalls Spaltung ein, es bilden sich grosse, rothgelbe Krystalle, deren Analyse die Zusammensetzung des Sarkosinplatinchlorids ergab:

	Gefunden.	Theorie.
Pt	33.3	33.5.

Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge bilden sich auch die charakteristischen Formen des salzsauren Guanidinplatinchlorids.

Nach der leichten Zerlegbarkeit der beschriebenen Verbindung kann man sich dieselbe den Doppelsalzen analog zusammengefügt denken; vielleicht ist dieselbe aber auch als ein Derivat vom Tetramid des Kohlenstoffs aufzufassen und wird dann durch folgende Formel ausgedrückt:



Das leichte Zerfallen dieses Körpers in Guanidin und Sarkosin wäre auch nach dieser Auffassung leicht verständlich; die andere beabsichtigte Spaltung in Ammoniak und Kreatin ist, wie schon erwähnt, nicht gelungen.

---

335. E. Baumann: Ueber Sarkosinharnsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 6. August.)

Trägt man Harnsäure in geschmolzenes Sarkosin ein und erhitzt noch kurze Zeit, so wird die anfangs trübe, undurchsichtige Masse unter Entwicklung von Wasserdämpfen allmälig klar; nach dem Erkalten löst sich dieselbe leicht in heissem Wasser und beim Abkühlen scheiden sich schöne prismatische Krystalle ab, die durch

---

[1]) Diese Ber. VI, 1372.

Digitized by Google

wiederholtes Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden. Dieselben besitzen die Zusammensetzung von Harnsäure plus Sarkosin minus 1 Mol. Wasser; die Krystalle besitzen 2 Mol. Krystallwasser, sind in kaltem Wasser etwas schwer, leicht in heissem löslich.

Man hat bis jetzt nicht versucht, ihrer Constitution nach bekannte Atomcomplexe in das Harnsäuremolekül einzuführen, vielleicht sind aber gerade derartige Verbindungen geeignet, um weitere Aufschlüsse über das noch so dunkle Kapitel der Constitution der Harnsäure zu geben, daher schien es mir von Interesse, die Sarkosinharnsäure einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen, mit der ich noch beschäftigt bin.

---

336. E. Weber und Th. Zincke: Ueber die Nebenprodukte von der Darstellung des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Bei der Einwirkung von metallischem Zink auf ein Gemisch von Benzylchlorid und Toluol entstehen, wie der Eine von uns bereits früher erwähnt hat, nicht nur die beiden Benzyltoluole, sondern ein nicht unbeträchtlicher Theil des angewandten Materials wird in höher siedende Produkte übergeführt. Wir haben die letzteren jetzt einer eingehenden Untersuchung unterworfen und dabei, wie zu erwarten war, gefunden, dass hier im Wesentlichen mehrfach benzylirte Toluole oder diesen Körpern nahe stehende Kohlenwasserstoffe vorliegen; in kleinerer Menge enthalten die erwähnten Produkte ausserdem noch Anthracen und verschiedene flüssige Kohlenwasserstoffe, welche höchst wahrscheinlich mit dem Toluol in keiner Beziehung stehen, sondern ihre Bildung nur dem Benzylchlorid verdanken.

Das Rohprodukt, wie es aus dem Reactionsgemisch nach dem Abdestilliren der Benzyltoluole erhalten wird, bildet ein dickes, bräunliches Oel von schwachem Geruch, welches bei etwa 320° zu sieden beginnt und bis gegen 450 oder 500° unter Hinterlassung eines geringen theerigen Rückstandes vollständig überdestillirt werden kann. Durch wiederholtes fractionirtes Destilliren liess es sich in die oben angedeuteten Körper zerlegen.

Zunächst wurden von 320—380° eine Reihe von Fractionen erhalten, aus denen sich feste Produkte absetzten; fortgesetzte Destillation häufte dieselben gegen 360° an, doch liess sich auf diesem Wege keine genügende Trennung erzielen. Sämmtliche Fractionen wurden deshalb einzeln untersucht, der flüssige Antheil durch Abtropfen, Auspressen u. s. w. entfernt und der Rückstand wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es zeigte sich sofort, dass die

Digitized by Google

festen Produkte nur Anthracen waren, welches in grosser Reinheit erhalten und durch Analyse und Ueberführung in Anthrachinon nachgewiesen wurde. Die flüssigen Produkte waren hauptsächlich Benzyltoluol und liessen sich durch Destilliren auf den richtigen Siedepunkt bringen.

Von 380—420° ging die Hauptmenge des Materials als dickflüssiges Oel über; über 420° destillirte nur eine verhältnissmässig geringe Menge, von welcher die letzten Antheile breiförmig erstarrten.

Aus der Fraction 380—420° liess sich mit Leichtigkeit und in grosser Menge ein bei 392—396° siedender Körper abscheiden, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{20}$ entsprach. Derselbe bildete eine schwach aromatisch riechende, ölige, fluorescirende Flüssigkeit von 1.049 spec. Gew.; am Lichte färbte sich dieselbe dunkler. Durch starkes Abkühlen liess sich nichts Festes abscheiden; der Siedepunkt lag bei gewöhnlichem Druck zwischen 392 und 396°, im luftverdünnten Raum unter 30—40 Mm. Druck bei etwa 280—285°. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol war die Substanz leicht löslich, mit Pikrinsäure ging sie keine Verbindung ein, durch Einwirkung von Salpetersäure entstanden harzige, nicht zu reinigende Nitroprodukte. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, trat Spaltung in Wasserstoff, Toluol, Anthracen und einem mit letzterem isomeren Kohlenwasserstoff ein, welcher weiter unten näher beschrieben werden soll.

Bildung und Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ legten die Vermuthung nahe, dass derselbe aus einer oder mehreren Modificationen des Dibenzyltoluols $\left.\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\C_6H_5CH_2\end{matrix}\right\}C_6H_3.CH_3$ bestände, oder dass er eine oder mehrere Verbindungen der folgenden Structur $C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3$ ausmache.

Wir haben, da an eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe natürlich nicht zu denken war, direct durch Oxydationsversuche uns einigen Aufschluss über die Natur der Verbindung $C_{21}H_{20}$ zu verschaffen versucht. Es hat sich hierbei ergeben, dass der fragliche Kohlenwasserstoff aus mindestens zwei, wahrscheinlich aber aus drei isomeren Modificationen besteht, insofern drei verschiedene Säuren erhalten wurden. Zwei derselben besitzen die Zusammensetzung: $C_{21}H_{14}O_4$, sind also als isomere Dibenzoylbenzoësäuren

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}C_6H_3.CO_2H$$

oder als Säuren von der Formel:

$$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$$

aufzufassen; die dritte entspricht der Formel: $C_{15}H_{10}O_5$ und dürfte wohl durch $C_6H_5{-}CO{-}C_6H_3\left\{\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$ oder durch

Digitized by Google

CO_2H---C_6H_4---CO---C_6H_4---CO_2H

ausdrückbar sein; sie kann aus den zuerst erwähnten Säuren durch Wegoxydation von C_6H_5 entstanden sein, kann aber auch ebenso gut von einem besonderen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$ sich herleiten. Wir haben zu wenig derselben erhalten, um eine genauere Untersuchung ausführen zu können; charakterisirt ist sie dadurch, dass sie in höherer Temperatur nicht schmilzt und ein leicht lösliches Barytsalz giebt. Die beiden isomeren Säuren $C_{21}H_{14}O_4$ wollen wir als α- und β-Dibenzoylbenzoësäure bezeichnen, von beiden haben wir eine Anzahl Verbindungen dargestellt und analysirt. Die α-Säure ist harzartig, sie schmilzt bei 80—82°, ihre Derivate sind sämmtlich schlecht charakterisirt, sie sind unkrystallisirbar und zum Theil ebenfalls harzartig; die β-Säure dagegen krystallisirt in kleinen Nädelchen, welche bei 210—212° schmelzen, sie ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich; ihre Verbindungen sind leicht zu reinigen, sie sind fast alle schwer löslich. Der Aethyläther krystallisirt in schönen weissen Nadeln, welche bei 106.5 — 107° schmelzen.

Die α-Säure, von welcher uns eine grössere Menge zu Gebote stand, haben wir mit Baryt destillirt und mit Kalihydrat geschmolzen, in der Hoffnung hierdurch einen Einblick in die Structur derselben zu erhalten. Beide Versuche haben aber ungenügende Resultate ergeben; beim Destilliren des Barytsalzes tritt tiefer gehende Zersetzung ein, beim Schmelzen mit Kali verbreitet sich ein Geruch nach Diphenyl, zugleich entsteht in grosser Menge Benzoësäure, in sehr geringer Menge eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, unschmelzbar wie die oben erwähnte Säure von gleicher Zusammensetzung, aber nicht damit identisch. Das Kalihydrat hat hier also ähnlich wie die Chromsäure gewirkt und eine Gruppe C_6H_5CO in CO_2H verwandelt [1]).

Wir hatten gehofft, eine Tricarbonsäure zu erhalten, wodurch die Constitution der Säure bis zu einem gewissen Grade festgestellt worden wäre; sie konnte dann nur der Formel: $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}C_6H_3CO_2H$ entsprechen, so wie die Sachen aber jetzt liegen, ist auch die zweite Formel zulässig.

Neben den erwähnten Säuren entstehen bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ in beträchtlicher Menge Ketone und durch weiter gehende Zersetzung noch Kohlensäure, Essigsäure und Benzoësäure. Die Ketone, welche in ihrer inneren Gruppirung natürlich

[1]) Wenn diese Reaction auch bei den einfacheren aromatischen Ketonsäuren stattfindet, so wäre sie ein leichtes Mittel, um in den Benzoylbenzoesäuren die Stellung der Seitenketten zu ermitteln; vorläufig dürfte sie aber nicht gegen jeden Zweifel gesichert sein.

Digitized by Google

den Säuren entsprechen müssen, haben wir nicht trennen können; wir erhielten, nach gehöriger Reinigung, eine zähe, honiggelbe Masse von der Zusammensetzung $C_{21}H_{16}O_2$, in Alkohol und Aether u. s.w. war dieselbe leicht löslich, bei 30—40 Mm. Druck destillirte sie ohne Veränderung zwischen 300—305° über, unter gewöhnlichem Luftdruck wiederholt destillirt, trat tief gehende Zersetzung ein, welche zu einem interessanten Körper geführt hat. Man erhält kleine Mengen von Wasser, Toluol, Bittermandelöl und Anthrachinon, eine grosse Menge von Anthracen und neben dem letzteren einen Kohlenwasserstoff: $C_{14}H_{10}$, welcher identisch mit dem aus $C_{21}H_{20}$ durch höhere Temperatur erhaltenen ist und der sich in seinem Verhalten eng an das Anthracen anschliesst und ihm näher zu stehen scheint, als das Phenanthren.

Von dem Anthracen unterscheidet er sich durch Löslichkeit und Schmelzpunkt; er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln bei Weitem löslicher als das Anthracen und kann hierdurch, wenn auch nicht gerade leicht, von letzterem getrennt werden. Wir haben den Kohlenwasserstoff so lange aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Er bildet dann kleine, glänzende Blättchen von gelblicher Farbe, welche bei 133.5—134.5° schmelzen und sich nur schwierig sublimiren lassen. In heisser Essigsäure gelöst, wird er von Chromsäure glatt und ohne Nebenprodukte in ein Chinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt, welches aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure in langen, weissen, dem Anthrachinon ähnlichen Nadeln krystallisirt. Dieses Chinon schmilzt bei 211—212°, stärker erhitzt giebt es kaum ein Sublimat, in concentrirter Schwefelsäure ist es löslicher als das Anthrachinon; beim Erhitzen mit Kalihydrat und wenig Wasser liefert es eine blaue Masse. Wir haben leider keine weiteren Versuche anstellen können, um den Kohlenwasserstoff noch näher zu charakterisiren und seine Beziehungen zum Anthracen mit grösserer Sicherheit festzustellen, als dies durch die obigen Versuche geschehen ist. Die Darstellung aus dem Keton ist etwas umständlich und liefert wenig Ausbeute; etwas einfacher ist die Darstellung aus dem Gemisch der Dibenzyltoluole, aber auch hier erhält man nur schwierig ein reines Produkt. Gelingt es uns, eine bessere Darstellungsmethode aufzufinden, so wird selbstverständlich der Kohlenwasserstoff einer eingehenden Untersuchnng unterworfen werden.

Was endlich die über 420° siedenden Antheile anbetrifft, so haben uns dieselben anfangs einige Schwierigkeiten bereitet, beim Fractioniren, welches ohne Thermometer geschah, wurden flüssige und feste Kohlenwasserstoffe erhalten. Letztere waren sämmtlich, obgleich sie bei verschiedenen Temperaturen übergegangen waren, nur Anthra-

Digitized by Google

cen. Zugleich wurde bemerkt, dass neben dem Anthracen sich ein leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff bildet, welcher nach der Condensirung sich leicht als Toluol identificiren liess. Das Auftreten von Toluol und Anthracen bei einer den Siedepunkt des ersteren weit übersteigenden Temperatur lässt nur die Deutung zu, dass beide Kohlenwasserstoffe Spaltungsprodukte eines nicht unzersetzt flüchtigen Kohlenwasserstoffes seien. Anfänglich glaubten wir, dass Tri- oder Tetrabenzyltoluole diese Zersetzung erleiden; verschiedene Versuche, deren Detaillirung hier zu weit führen würde, haben uns jetzt überzeugt, dass in Kohlenwasserstoffen n $C_7 H_6$ der Ursprung des Toluols und des Anthracens zu suchen ist und dass auch das in den ersten Fractionen enthaltene Anthracen einem solchen Kohlenwasserstoff seine Entstehung verdankt. Die Bildung derselben ist leicht verständlich; sie entstehen aus n $C_7 H_7 Cl$ durch Austritt von n H Cl.

Höher benzylirte Toluole sind ohne Frage auch vorhanden und unzersetzt flüchtig wir haben zwar kein Produkt erhalten können, welches der Formel $C_{28} H_{26}$ entsprach, legen hierauf aber kein grosses Gewicht, da auch ohne dies sich der Gang der Reaction zwischen Benzylchlorid und Toluol mit einiger Sicherheit übersehen lässt.

---

337. W. Spring: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgeth. von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

Organische Unterschwefligsäuren[1]).

Blomstrand, der dem Schwefel eine wechselnde Valenz zuschreibt, hält den Schwefel bekanntlich für sechswerthig in der Schwefelsäure und den organischen Sulfonsäuren, während er in der unterschwefligen Säure ein Schwefelatom sechswerthig, das andere andere zweiwerthig annimmt. Diese Auffassung führte zur Entdeckung der Toluolunterschwefligsäure, in welcher ebenfalls ein zweiwerthiges Schwefelatom (also auch der Rest SH) in direkter Verbindung mit einem sechswerthigen Schwefelatom angenommen wird. Wenn man den Schwefel für constant zweiwerthig hält, so führt die von Blomstrand entdeckte Bildungsweise der Toluolunterschwefligsäure zu einer Formel, die den Schwefelwasserstoffrest nicht in directe Bindung mit Schwefel, sondern vielmehr in Bindung mit Sauerstoff bringt:

$$C_7 H_7 . S - - O - - O - - Cl + KSK = C_7 H_7 . S - - O - - O - - SK + KCl.$$

Diese Betrachtung veranlasste die Wiederaufnahme der Blom-

[1]) Belgische Academie, August 1873.

Digitized by Google

strand'schen Versuche. Statt der Toluolsulfosäure wurde Benzolsulfosäure in Anwendung gebracht. Bei der Einwirkung des organischen Sulfonchlorids auf Schwefelkalium, die nach Blomstrand's Versicherungen völlig glatt verläuft, wurde Abscheidung von Schwefel beobachtet, aber dieser Schwefel löste sich rasch wieder auf und die Lösung enthielt dann Benzolunterschwefligsäure-Salz. Es war somit wahrscheinlich, dass die Reaction in zwei Stadien verläuft, etwa im Sinn der folgenden Gleichungen:

1) $C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2K = KCl + S$
2) $C_6H_5.SO_2K + S = C_6H_5.S_2O_2K.$

Schon dadurch war ein gewichtiges Argument gegen die Auffassung von Blomstrand gewonnen, denn es ist nicht einzusehen, warum sich der Schwefel zuerst ausscheiden sollte, um dann wieder genau an den Ort zu gehen, an den er gleich von Anfang hätte treten müssen. Weitere Versuche zeigten, dass die von dem abgeschiedenen Schwefel rasch abfiltrirte Flüssigkeit in der That benzolschwefligsaures Salz enthält. Sie lehrten ferner, dass das nach Otto und Ostrop's Methode, also durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzolsulfonchlorid dargestellte benzolschwefligsaure Salz bei Digestion mit Schwefel, diesen aufnimmt und zu benzolunterschwefligsaurem Salz wird. Jetzt wird, wenigstens für diese Säuren, auch ein Valenzwechsel des Schwefels unwahrscheinlich, denn man wird kaum annehmen können, dass bei der Blomstrand'schen Reaction, in einer und derselben Operation, der sechswerthige Schwefel erst in vierwerthigen übergehe, um sich sofort wieder in sechswerthigen zu verwandeln.

Unterschweflige Säure[1]).

Zu den vielen über die Constitution der unterschwefligen Säure geäusserten Ansichten sind in neuerer Zeit noch die von Michaelis hinzugetreten. Es wird jetzt behauptet, die unterschweflige Säure stehe weder zur Schwefelsäure noch zur schwefligen Säure in näherer Beziehung. Die folgenden Versuche werden zeigen, dass, den älteren Anschauungen gemäss, die unterschweflige Säure als eine Verbindung des Radikals Sulfuryl angesehen, dass sie aus Schwefelsäure durch Vertretung von einem Atom Sauerstoff durch Schwefel, und dass sie aus Schwefelsäureanhydrid durch Vereinigung mit Schwefelwasserstoff gebildet werden kann.

Behandelt man schwefelsaures Ammoniak, welches in diesem Fall einfach als neutral gemachte, und deshalb beständigere Produkte liefernde Schwefelsäure betrachtet werden kann, mit Phosphorsulfid, so findet beim Erhitzen Einwirkung statt und es sublimirt, neben etwas

[1]) Belgische Academie, Januar 1874.

Digitized by Google

mehrfach Schwefelammonium, viel unterschwefligsaures Ammoniak, während sich im Rückstand, neben Phosphorverbindungen, bisweilen etwas trithionsaures Ammoniak findet. Da der Schwefelphosphor gewöhnlich Sauerstoff des Wasserrestes durch Schwefel ersetzt, so darf man wohl annehmen, das als Hauptprodukt auftretende unterschwefligsaure Ammoniak sei aus der Schwefelsäure durch eine normale Reaction entstanden. Das Ammoniumpolysulfid wird vielleicht durch vollständige Schwefelung gebildet; das Auftreten des trithionsauren Salzes soll nachher noch besprochen werden. Bemerkt zu werden verdient noch, dass das unterschwefligsaure Ammoniak durch Trocknen entwässert und durch Erhitzen, wenn auch unter Dissociation, sublimirt werden kann.

Ein Versuch durch direktes Zusammentretenlassen von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, unterschwefligsaures Ammoniak zu erzeugen, lieferte nicht dieses Salz, sondern einen krystallisirbaren, bis jetzt nicht näher untersuchten Körper. Die Synthese des unterschwefligsauren Ammoniaks gelingt dagegen leicht, wenn man zunächst Schwefelsäureanhydrid mit Ammoniak vereinigt und das gebildete sog. sulfaminsaure Ammoniak mit Schwefelwasserstoff zusammen bringt. Diese Bildung ist genau so, als ob Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelwasserstoff direct unterschweflige Säure erzeuge.

Trithionsäure[1]).

Des oben erwähnte Auftreten von trithionsaurem Ammoniak bei der Einwirkung von Phosphorsulfid auf schwefelsaures Ammoniak kann durch ein, vielleicht durch den Schwefelphosphor vermitteltes Zerfallen des unterschwefligsauren Ammoniaks gedeutet werden:

$$2\,(NH_4)_2\,S_2\,O_3 = (NH_4)_2\,S_3\,O_6 + (NH_4)_2\,S.$$

Dass die unterschwefligsauren Salze in der That in dieser Weise zerfallen können, lehren folgende Versuche. Kocht man Doppelsalze der unterschwefligen Säure, z. B. das Blei-Kalium-, das Silber-Kalium- oder das Quecksilber-Natriumhyposulfit, mit Wasser, so scheidet sich Schwefelmetall aus und die Lösung enthält trithionsaures Salz; z. B.:

$$2\,AgKS_2O_3 = Ag_2\,S + K_2\,S_3\,O_6.$$

Aus dem Quecksilber-Natriumhyposulfit wurde in dieser Weise das bisher unbekannte trithionsaure Natron erhalten. Bei allen diesen Zersetzungen tritt sehr bald eine Grenze ein und nur, wenn man das gebildete Metallsulfid durch Filtration entfernt, schreitet bei erneutem Kochen die Zersetzung weiter fort.

Diese Bildung der trithionsauren Salze ist leicht erklärlich; sie entspricht vollständig der von Kekulé und Linnemann beobachteten

[1]) Belgische Academie, Januar 1874.

Digitized by Google

Bildung von Thiacetsäureanhydrid beim Erhitzen thiacetsaurer Salze; und sie zeigt, dass die Trithionsäure ein Anhydrid der unterschwefligen Säure ist. Die unterschweflige Säure, im Ganzen zweibasisch, ist gleichzeitig einbasische Oxysäure und einbasische Sulfosäure. Die Trithionsäure ist ein ihr entsprechendes Sulfanhydrid.

$$S\begin{cases} SO_3H \\ H \end{cases} \qquad S\begin{cases} SO_3H \\ SO_3H. \end{cases}$$

Damit stimmt auch die von Chancel und Diacon gemachte Erfahrung, dass trithionsaures Kali beim Kochen mit Schwefelkalinm unterschwefligsaures Kali bildet; sowie die bekannte Zersetzung der trithionsauren Salze beim Kochen mit Wasser. Dadurch erklärt es sich, dass trithionsaures Blei beim Kochen mit Schwefelblei, wie besondere Versuche gezeigt haben, unterschwefligsaures Blei bildet und dadurch findet auch das oben erwähnte Eintreten einer Grenze in der Zersetzung unterschwefligsaurer Doppelsalze seine Erklärung.

Der Betrachtung nach entsprechen der unterschwefligen Säure 4 Anhydride: zwei innere und zwei äussere; zwei, die durch Austritt von Schwefelwasserstoff, zwei andere, die durch Elimination von Wasser gebildet werden könnten:

1) $H_2S_2O_3 - H_2S = SO_3$
2) $H_2S_2O_3 - H_2O = S_2O_2$
3) $2H_2S_2O_3 - H_2S = H_2S_3O_6$
4) $2H_2S_2O_3 - H_2S = H_2S_4O_5$.

Die oben mitgetheilte Synthese der unterschwefligen Säure verläuft im Sinn von No. 1; die eben in Betreff der Trithionsäure mitgetheilten Thatsachen entsprechen dem Schema No. 3. Das Anhydrid No. 2 ist vielleicht in der blauen Flüssigkeit enthalten, die bei Einwirkung von Schwefel auf Schwefelsäureanhydrid entsteht, das Anhydrid No. 4 dürfte kaum Beständigkeit zeigen.

Synthesen und Spaltungen der Polythionsäuren[1]).

Man weiss schon lange, dass durch Einwirkung von Jod auf unterschwefligsaure Salze tetrathionsäure Salze entstehen. Dabei treten, wie man wohl mit Recht annimmt, die Reste von zwei Molekülen des unterschwefligsauren Salzes unter Bindung von Schwefel zusammen. In ganz entsprechender Weise wird Schwefelkalium durch Jod in zweifach Schwefelkalium übergeführt. Nach diesen Erfahrungen durfte man erwarten, dass ein Gemenge von zwei verschiedenen shwefelhaltigen Salzen bei Behandlung mit Jod, ebenfalls zur synthetischen Bildung polythionsaurer Salze Veranlassung geben würde. In dieser Richtung angestellte Versuche ergaben Folgendes.

Lässt man auf eine Lösung, die aequivalente Mengen von

[1]) Belgische Academie, Juli 1874.

Digitized by Google

Schwefelnatrium und schwefligsaurem Natron enthält, die berechnete Menge von Jod einwirken, so entsteht unterschwefligsaures Natron:

$$Na_2 S + Na_2 SO_3 + J_2 = Na_2 S_2 O_3 + 2 NaJ;$$

behandelt man ein Gemenge von schwefligsaurem Natron und unterschwefligsaurem Natron mit Jod, so wird trithionsaures Natron gebildet:

$$Na_2 SO_3 + Na_2 S_2 O_2 + J_2 = Na_2 S_3 O_6 + 2 NaJ.$$

Durch Einwirkung von Jod auf Lösungen von schwefligsauren Salzen konnten keine dithionsauren Salze erhalten werden, es wurden vielmehr durch Oxydation Sulfate gebildet.

Eine diesen Synthesen genau entsprechende, aber umgekehrte Reaction lässt sich durch Natrium hervorbringen, welches man am besten in Form von Natriumamalgam anwendet. Das Natrium schiebt sich zwischen zwei Schwefelatome ein und spaltet so complicirtere Salze in einfachere. Zweifach Schwefelnatrium liefert leicht Schwefelnatrium. Unterschwefligsaures Natron spaltet sich in Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron:

$$Na_2 S_2 O_3 + Na_2 = Na_2 S + Na_2 SO_3.$$

Dass die Reaction in der That so verläuft und nicht etwa auf einfacher Schwefelentziehung beruht, wird durch die nachher zu beschreibenden Spaltungen bewiesen und auch dadurch schon wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Natrium auf unterschwefligsaures Kali nicht etwa Schwefelnatrium und schwefligsaures Kali entstehen:

$$K_2 S_2 O_3 + Na_2 = Na_2 S + K_2 SO_3;$$

sondern dass vielmehr ein krystallisirendes Doppelsalz der schwefligen Säure gebildet wird:

$$K_2 SO_3 + Na_2 = KNaS + KNaSO_3.$$

Dithionsaures Natron wird von Natriumamalgam nur langsam angegriffen, aber allmälig tritt Spaltung ein und es wird schwefligsaures Natron gebildet:

$$Na_2 S_2 O_6 + Na_2 = 2 Na_2 SO_3.$$

Trithionsaure Salze spalten sich unter lebhafter Einwirkung und bei glatt verlaufender Reaction in unterschwefligsaure und schwefligsaure Salze. Der Versuch wurde mit trithionsaurem Kali angestellt und verlief nach folgender Gleichung:

$$K_2 S_3 O_6 + Na_2 = KNaS_2 O_3 + KNaSO_3.$$

Wendet man mehr als die berechnete Menge Natrium an, so zerfällt selbstverständlich das unterschwefligsaure Salz weiter, indem es Sulfid und schwefligsaures Salz erzeugt.

Tetrathionsaure Salze werden etwas weniger energisch angegriffen, aber die Reaction verläuft eben so glatt, wie bei den trithionsauren Salzen. Wenn genau die berechnete Menge Natriumamalgam angewandt wird, so entsteht glattauf unterschwefligsaures Salz; bei Anwendung von mehr Natriumamalgam wird dieses weiter zerlegt.

Digitized by Google

Auch hier wurde der Versuch mit dem Kalisalz angestellt und die Reaction verlief nach folgender Gleichung:

$$K_2 S_4 O_6 + Na_2 = 2 KNaS_2 O_3.$$

Die im Vorhergehenden beschriebenen Synthesen und Spaltungen liefern freilich in Betreff der Constitution der Polythionsäuren keinerlei directe Beweise, aber sie stehen mit den von Odling, Kekulé und Mendelejeff ausgesprochenen Ansichten in so vollständiger Uebereinstimmung, dass sie wohl als weitere Stützen derselben angesehen werden können.

Organische Polythionsäuren.

Bunte hat vor Kurzem durch Einwirkung von Aethylbromid auf unterschwefligsaures Natron ein Produkt erhalten, welches als Natronsalz des sauren Aethyläthers der unterschwefligen Säure betrachtet werden kann. Dasselbe Salz wird auch gebildet, wenn man, entsprechend den im Vorhergehenden mitgetheilten Synthesen, ein Gemenge von Mercaptan und schwefligsaurem Natron mit Jod behandelt; es werden indessen dabei auch Nebenprodukte erzeugt, weil das Jod auch auf die einzelnen Bestandtheile des Gemenges einwirkt. Behandelt man dieses äthylhyposulfonsaure Salz mit Natrium, so findet, wie bei den vorhin beschriebenen Spaltungen, eine sehr glatte Zersetzung statt, es scheidet sich sofort Mercaptan aus und es wird schwefligsaures Salz gebildet:

$$C_2 H_5 . S . SO_3 Na + (Na + H) = C_2 H_5 . SH + Na_2 SO_3.$$

Ein äthylhyposulfonigsaures Natron: $C_2 H_5 . S_2 O_2 Na$, also eine dem Blomstrand'schen Salz entsprechende Verbindung, wird leicht durch Einwirkung von Aethylsulfonchlorid auf Schwefelnatrium erhalten. Lässt man auf dieses Salz Natriumamalgam einwirken, so findet ebenfalls leicht Spaltung statt. Ob dabei zunächst, neben Mercaptan, Hydroschweflige-Säure entsteht, bleibt vorläufig unentschieden; die Endprodukte enthalten viel Schwefelnatrium und die Reaction verläuft vielleicht in folgender Weise:

1) $C_2 H_5 . S_2 O_2 Na + Na_2 = C_2 H_5 . SNa + Na_2 SO_2$

2) $Na_2 SO_2 + 2 Na_2 + 2 H_2 O = Na_2 S + 4 NaHO.$

Behandelt man das Salz: $C_2 H_5 . S_2 O_3 Na$ mit Phosphorsuperchlorid, so findet schon in der Kälte Einwirkung statt; es entsteht ein wenig beständiges Chlorid, welches selbst in der Kälte und rascher beim Erhitzen in Aethylbisulfid, schweflige Säure und Sulfurylchlorid zerfällt:

$$2 C_2 H_5 . S_2 O_2 Cl = (C_2 H_5)_2 S_2 + SO_2 + SO_2 Cl_2.$$

Eine analoge Zersetzung hat Bunte schon beim Erhitzen seines Salzes beobachtet. Lässt man auf dieses Chlorid Natronlauge einwirken, so wird das ursprüngliche Salz wieder erzeugt. Setzt man das Chlorid: $C_2 H_5 . S_2 O_2 Cl_2$ der Einwirkung von Natriumamalgam

Digitized by Google

aus, so wird nicht etwa das Salz: $C_2 H_5 . S_2 O_2 Na$ gebildet, sondern vielmehr Mercaptan abgespalten.

Auch das äthylhyposulfonigsaure Natron: $C_2 H_5 . S_2 O_2 Na$ wird von Phosphorsuperchlorid leicht angegriffen; man erhält ein weit beständigeres Chlorid, welches sich indessen beim Erhitzen, und selbst in der Kälte langsam, unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Natronlauge regenerirt dieses Chlorid leicht das ursprüngliche, aus Alkohol gut krystallisende Natronsalz, so dass dem Chlorid offenbar die Formel: $C_2 H_5 . S_2 OCl$ zugeschrieben werden kann. Das speciellere Studium der zuletzt erwähnten Reactionen ist noch nicht abgeschlossen.

---

338. W. Koenigs: Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Die von Barbaglia und Kekulé gemachte Beobachtung[1]), dass die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe durch Phosphorsuperchlorid unter Bildung gechlorter Kohlenwasserstoffe zersetzt werden, liess es wünschenswerth erscheinen, Sulfonsäuren der Fettreihe in ähnlicher Weise zu untersuchen. Es wurde dazu Aethylendisulfonsäure gewählt.

Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf neutrales schwefligsaures Kalium wurde in bekannter Weise äthylendisulfonsaures Kalium dargestellt, und das getrocknete Salz mit Phosphorsuperchlorid (2 Mol.) behandelt. Das Produkt wurde in Eiswasser gegossen, und so eine nach einiger Zeit der Hauptmenge nach erstarrende Substanz erhalten, welche durch Trocknen auf porösen Platten von noch anhaftenden Phosphoroxychlorid befreit werden konnte. Das aus trocknem Aether umkrystallisirte, in schönen Nadeln krystallisirte Produkt wurde durch die Analyse als Aethylendisulfonchlorid erkannt. Es schmilzt bei 91°, ist nicht unzersetzt destillirbar und gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Für sich auf 150° erhitzt, verkohlt es unter Entwicklung von Salzsäure und schwefliger Säure. Beim Kochen mit absolutem Alkohol entwickelt es Aethylchlorid und schweflige Säure.

Das gereinigte Chlorid wurde von Neuem mit Phosphorsuperchlorid (1 Mol.) in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt. Beim Oeffnen entwich viel Salzsäure und schweflige Säure. Der Inhalt der Röhren, bei etwa 30^{mm} Druck der fractionirten Destillation unterworfen, siedete, nachdem das Phosphoroxychlorid überdestillirt war, bei 125—127°. Die Analyse dieser Fraktion ergab sehr an-

---

[1]) Diese Ber. VI, 875.

Digitized by Google

nähernd die Zusammensetzung des Chlorisäthionsäurechlorids. Auch die sonstigen Eigenschaften bestätigten dies, ebenso eine Analyse des aus dem Chlorid dargestellten, krystallisirten chlorisäthionsauren Silbers.

Nach diesen Erfahrungen konnte, zum Studium der weiteren Einwirkung des Phosphorsuperchlorids, das Chlorisäthionsäurechlorid aus isäthionsaurem Kalium dargestellt werden. Es wurde wiederum im zugeschmolzenen Rohr 1 Mol. Chlorisäthionsäurechlorid mit 1 Mol. Phosphorsuperchlorid auf 200° erhitzt. Die Einwirkung findet nur schwierig und langsam statt. Unter den Produkten konnte Aethylenchlorid mit Sicherheit nachgewiesen werden; gleichzeitig waren höher gechlorte Produkte und schwefelhaltige Verbindungen (Mercaptan etc.) entstanden; Aethylidenchlorid war, wie es scheint, nicht gebildet worden.

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich, dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf äthylendisulfonsaures Salz schrittweise die folgenden Verbindungen gebildet werden.

$C_2H_4\begin{cases}SO_3H\\SO_3H\end{cases}$ $C_2H_4\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ $C_2H_4\begin{cases}Cl\\SO_2Cl\end{cases}$ $C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$

---

339. F. Krafft: Ueber Thiobenzol und Thioanilin.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

In einer Mittheilung über Thiobenzol und Thioanilin[1]) habe ich vor Kurzem gezeigt, dass diese beiden Substitutionsprodukte des Benzols wechselweise in einander übergeführt werden können. Das Phenylsulfid liefert beim Nitriren und darauf folgender Reduction ein bei 106° schmelzendes Thioanilin $(C_6H_4.NH_2)_2S$; dieses letztere, nach dem gewöhnlichen Verfahren gewonnen, giebt seinerseits durch Zersetzung des aus ihm entstehenden Diazothiobenzols ein Thiobenzol $(C_6H_5)_2S$, welches wie das aus benzolsulfosaurem Natron erhaltene Phenylsulfid bei 288—289° (uncorrigirt) siedet.

Auf ganz analoge Weise habe ich nun verschiedene Substitutionsprodukte des Thiobenzols dargestellt, indem ich dabei jedesmal sowohl vom sogenannten Phenylsulfid, wie auch vom Thioanilin ausging.

Sowohl das gewöhnliche Phenylsulfid, als auch das aus Thioanilin herrührende Thiobenzol liefern bei Einwirkung von Brom ein und dasselbe Bromthiobenzol $(C_6H_4.Br)_2S$, welches in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 109—110° schmilzt. Das aus Thioanilin bereitete Thiobenzol und das bereits bekannte Phenylsulfid

[1]) Diese Ber. VII, 384.

Digitized by Google

sind demnach identisch. Dasselbe Bromthiobenzol lässt sich auch erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von Diazothiobenzolperbromid, dessen Darstellung aus Thioanilin, ebenso wie die der übrigen Diazoverbindungen des Thiobenzols, keinerlei Schwierigkeiten bietet.

Mit Chlor vereinigt sich das Phenylsulfid direkt und mit ebenso grosser Heftigkeit als mit Brom, unter Austritt von Chlorwasserstoffsäure. Das so entstehende Chlorthiobenzol $(C_6 H_4 Cl)_2 S$ ist ein schöner, der entsprechenden Bromverbindung durchaus ähnlicher Körper und schmilzt bei 88—89°. Zu genau demselben Chlorthiobenzol gelangt man unter den geeigneten Bedingungen auch durch Erhitzen des Diazothiobenzolplatinchlorids.

Das Jodthiobenzol $(C_6 H_4 J)_2 S$ konnte ich aus Phenylsulfid nur nach der Methode von Kekulé, also durch Anwendung von Jodsäure, nicht aber vermittelst Quecksilberoxyds erhalten. Es gleicht in seinen äusseren Eigenschaften ganz den beiden vorerwähnten Körpern und schmilzt bei 138—139°. Aus schwefelsaurem Diazothiobenzol bekommt man dieselbe Verbindung beim Hinzufügen von verdünnter Jodwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung des erstern.

Es gelang ferner durch Zersetzung des schwefelsauren Diazothiobenzols durch Wasser ein Oxythiobenzol oder Thiophenol (im Sinne von „Thioanilin") $(C_6 H_4 . OH)_2 S$ darzustellen, welches aus der alkalischen Lösung durch Säuren in stark glänzenden Blättchen gefällt gefällt wird und bei etwa 143—144° schmilzt.

Eine Sulfosäure des Thiobenzols von der Zusammensetzung $(C_6 H_4 . SO_3 H)_2 S$, welche gut krystallisirende Salze liefert, erhält man mit Leichtigkeit durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure, die Untersuchung derselben ist indessen noch nicht abgeschlossen.

---

340. P. Chrustschoff: Beiträge zur Kenntniss des Aethylphenols und der Aethylbenzol-sulfonsäuren.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

(Eingegangen am 7. August.)

Nachdem Engelhardt und Latschinoff beobachtet hatten, dass das Thymol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet, lag der Gedanke nahe, das Thymol habe eine von den anderen Phenolen in irgend welcher Weise verschiedene Constitution. Kekulé und Fleischer fanden dann, dass das mit dem Thymol isomere Carvacrol sich ganz ähnlich verhält, insofern es beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid ebenfalls Propylen erzeugt. Für beide Oxycymole wurde weiter nachgewiesen, dass sie sich von einem Paramethyl-propyl-benzol mit Normalpropyl herleiten. Jetzt drängte sich

Digitized by Google

die Vermuthung auf, diese Zersetzbarkeit komme allen denjenigen Phenolen zu, welche eine längere Seitenkette enthalten, die beim Loslösen einen existenzfähigen Kohlenwasserstoff zu erzeugen im Stande ist. Man müsste annehmen, es entstehe immer ein saurer Phosphorsäureäther, der, wenn aus complicirteren Phenolen erzeugt, beim Erhitzen Zersetzung erfährt. Für das Phenol und auch für die Kresole war, in Uebereinstimmung mit den Versuchen, Beständigkeit zu erwarten; schon für das Aethylphenol war Zersetzbarkeit vorauszusehen, weil es Aethylen abzuspalten im Stande ist. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt.

Festes Aethylphenol wurde mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Es entwich langsam Aethylen, welches durch Absorption in Brom, in Aethylenbromid übergeführt werden konnte. Aus dem Rückstand liess sich nach Zersetzung mit Kalihydrat ein Phenol abscheiden, welches den Siedepunkt des gewöhnlichen Phenols zeigte. Es konnte, der geringen Menge wegen, nicht völlig rein und deshalb nicht fest erhalten werden, aber es lieferte mit Bromwasser das charakteristische Tribromphenol und gab beim Kochen mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. reichlich Pikrinsäure, während das Aethylphenol bei der gleichen Behandlung, wie dies schon Fittig beobachtet hat und ich bestätigt fand, nur Oxalsäure erzeugt.

Gelegentlich der Darstellung des Aethylphenols habe ich auch die Produkte der Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylbenzol etwas genauer studirt. Fittig und Kiesow, die das Aethylphenol zuerst dargestellt haben, hatten bekanntlich beim Verschmelzen der rohen Aethylbenzolsulfonsäure neben dem festen Aethylphenol noch ein flüssig bleibendes Phenol beobachtet; Beilstein und Kuhlberg hatten gezeigt, dass zwei isomere Aethylphenole entstehen; sie hatten die Vermuthung ausgesprochen, die Schwefelsäure erzeuge bei ihrer Einwirkung auf Aethylbenzol, wie in anderen ähnlichen Fällen, zwei isomere Sulfonsäuren. Meine Versuche zeigen, dass dies wirklich der Fall ist. Wenn Aethylbenzol mit schwach rauchender Schwefelsäure längere Zeit im Wasserbad digerirt und die gebildete Sulfonsäure dann auf Kalisalze verarbeitet wird, so erhält man in überwiegender Menge ein weniger lösliches, gut krystallisirendes Kalisalz; daneben wird in geringerer Menge ein weit löslicheres, aber ebenfalls krystallisirbares Kalisalz erhalten. Das weniger lösliche Kalisalz erzeugt bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Sulfonchlorid, aus welchem mit Ammoniak ein krystallisirbares, bei 108° schmelzendes Amid entsteht. Auch das löslichere Kalisalz erzeugt ein Sulfonchlorid, aus welchem ein krystallisirbares Amid erhalten werden kann. Der Schmelzpunkt dieses Amids war niedriger, aber nicht constant, offenbar weil das löslichere Kalisalz nicht völlig von noch beigemengtem unlöslicheren Salz hatte befreit werden können.

Digitized by Google

Das unlöslichere Kalisalz gab beim Schmelzen mit Aetzkali vorzugsweise das feste Aethylphenol, dabei jedoch etwas eines flüssigen, nicht krystallisirenden Phenols. Auch aus der direct dargestellten Aethylbenzolsulfonsäure, resp. den nicht durch Krystallisation getrennten Kalisalzen, wurde in überwiegender Menge festes Aethylphenol erhalten. Das löslichere Kalisalz, von welchem bei allen Operationen nur sehr wenig entstanden war, ist bis jetzt nicht verschmolzen worden; voraussichtlich wird es in überwiegender Menge das flüssige Aethylphenol erzeugen.

Ich will bei der Gelegenheit noch eine Erfahrung in Betreff der Toluolsulfosäure mittheilen. Lässt man in siedendes Toluol concentrirtes Schwefelsäurehydrat allmälig einfliessen, so wird nur Toluolparasulfonsäure gebildet und man kann also, wenn es sich nur um die Darstellung dieser Modifikation handelt, die Reinigung durch Umkrystallisiren der Kalisalze umgehen. Aus so dargestellter Säure wurde das Kalisalz bereitet, direct mit Phosphorchlorid behandelt und die ganze Menge des gebildeten Sulfonchlorids in das Amid übergeführt; es war ausschliesslich das bei 137° schmelzende Toluolparasulfonamid gebildet worden.

---

341. P. Chrustschoff: Ueber gemischte Sulfone.

(Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Ein theoretisches Problem, über welches ich mich im Augenblick nicht eingehender aussprechen will, führte mich vor Kurzem zu dem Versuch einer Synthese gemischter Sulfone. Von den verschiedenen Wegen, die zu einer solchen Synthese führen konnten, schien ein der Zincke'schen Reaction analoges Verfahren am meisten Aussicht auf Erfolg zu bieten. Ich habe demnach Benzolsulfosäurechlorid und Naphtalin in äquivalen Mengen in Gegenwart von etwas Zinkstaub erhitzt. Nach Vollendung der unter Salzsäureentwicklung stattfindenden Reaction wurde das schwarze, halbfeste Produkt zur Entfernung des noch vorhandenen Naphtalins mit Wasserdämpfen erhitzt und der Rückstand dann mit Aether extrahirt. Durch Verdunsten des Aethers wurde ein verhältnissmässig leicht zu reinigender, schön krystallisirender Körper erhalten, der bei 121° schmilzt und dessen Elementaranalyse der Formel: $C_6H_5 . SO_2 . C_{10}H_7$ entsprach.

Ich habe mich durch Versuche bereits davon überzeugt, dass auf demselben Wege auch andere gemischte Sulfone, auch solche mit Radicalen der Fettalkohole erhalten werden können, und ich gebe mich der Hoffnung hin, dass die Fortsetzung dieser Versuche zu interessanten Resultaten führen wird. Unter Anderem wirft sich die Frage auf, ob zwei, auf verschiedenen Wegen dargestellte, gemischte Sulfone,

Digitized by Google

deren Bildung durch die Formeln: $RSO_2.R'$ und $R'SO_2.R$ ausgedrückt wird, identisch oder nur isomer sind; ob sie bei Reduction dasselbe gemischte Sulfid liefern und was durch Oxydation aus diesem Sulfid entsteht.

---

342. L. Claisen: Beiträge zur Kenntniss des Mesityloxyds und des Phorons.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Als „Phoron" werden dermalen mindestens zwei verschiedene Körper bezeichnet, denn wenn auch das durch Einfluss alkalischer Agentien aus Aceton entstehende Phoron vielleicht mit dem Campersäure-Phoron identisch ist, so muss doch wohl das durch Condensation aus Aceton vermittelst Salzsäure entstehende Phoron für verschieden davon gehalten werden. In der Hoffnung, die Constitution dieses krystallisirbaren Phorons aufklären zu können, wurden folgende Versuche angestellt.

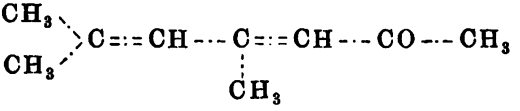
Von oxydirenden Agentien wird das Phoron sehr leicht angegriffen; verdünnte Salpetersäure verwandelt es in Essigsäure und Oxalsäure. Seine Lösung in Schwefelkohlenstoff absorbirt lebhaft Brom und es resultirt ein schön krystallisirendes Tetrabromid von der Formel $C_9H_{14}O.Br_4$, welches sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol löst und bei 86—88° schmilzt. — Mit Natriumamalgam behandelt liefert — wie schon Baeyer fand — das Phoron schlecht charakterisirte, harzige Produkte. Wählt man aber als Wasserstoffquelle Zink und Schwefelsäure und lässt mit diesen eine alkoholische Lösung von Phoron stehen, so wird Wasserstoff addirt und man gelangt zu einem in kurzen, farblosen, vierseitigen Prismen krystallisirenden Körper, der gut sublimirt, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist und bei 108° schmilzt. Dieser Verbindung kommt die Formel $C_{18}H_{28}O$ zu; sie steht also wohl zum Phoron in demselben Verhältniss, wie das Pinakolin zum Aceton oder das Desoxybenzoïn zum Bittermandelöl.

Die Hoffnung, zu einem Reductionsprodukt von der Formel $C_9H_{18}O$ zu gelangen, veranlasste, das oben erwähnte Tetrabromid der Einwirkung von Zink und Salzsäure zu unterwerfen. Dabei wird das Brom zwar leicht eliminirt, man erhält jedoch wiederum nur die oben beschriebene Verbindung $C_{18}H_{28}O$.

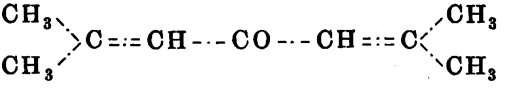
Alle erwähnten Thatsachen weisen mit Sicherheit darauf hin, dass in dem Phoron die Kohlenstoffatome sich nicht durch ringförmige Schliessung zu einem Molekül vereinigt haben, sondern dass sie eine offene Kette und zwar mit zwei doppelten Bindungen bilden; dass mithin die Constitution dieses Phorons durch diejenige Formel ausge-

Digitized by Google

drückt werden kann, welche Kekulé und Baeyer schon für die wahrscheinlichste hielten, nämlich:



oder durch eine andere, welche man sich bei Anwendung desselben Condensationsgesetzes durch eine geringe Aenderung in der Combination der drei sich vereinigenden Acetonmoleküle ableiten kann und die durch folgendes Schema dargestellt wird:



Baeyer hatte vergebens versucht, das Phoron durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in Mesitylen überzuführen: es entstanden nur verkohlte Produkte. Holtmeyer hingegen gab an, durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Mesityloxyd, Mesitylen dargestellt zu haben. Eine Wiederholung der letzteren Versuche ergab, dass sowohl Mesityloxyd als auch Phoron durch conc. Schwefelsäure thatsächlich grössten Theils in den aromatischen Kohlenwasserstoff umgewandelt werden. Das erhatene Mesitylen wurde als solches durch die charakteristische Binitroverbindung, durch Oxydation zu Mesitylensäure und Analyse des mesitylensauren Silbers erkannt. Hiernach zeigen also Aceton, Mesityloxyd und Phoron conc. Schwefelsäure gegenüber dasselbe Verhalten. Erwägt man nun, das eine direkte Bildung von Mesitylen aus Mesityloxyd kaum gedacht werden kann, dass die von Holtmeyer zur Erklärung des Vorganges gegebene Gleichung:

$$3\,C_6H_{10}O - 3\,H_2O = 2\,C_9H_{12}$$

an sich höchst unwahrscheinlich erscheint, so gelangt man zu dem Schlusse: dass der Bildung von Mesitylen ein Zerfallen der Condensationsprodukte in Aceton, resp. Derivate desselben vorhergehen muss. In der That gelang es leicht, ein solches Zerfallen nachzuweisen. Kocht man Mesityloxyd anhaltend mit Wasser und geringen Mengen Schwefelsäure, so wird fast die ganze Menge desselben in Aceton umgewandelt. Phoron wird unter gleichen Bedingungen zunächst in gleiche Moleküle Mesityloxyd und Aceton bei weiterem Kochen vollständig in drei Moleküle Aceton gespalten. Gemäss dieser Versuche erscheint die Ansicht, als seien Mesityloxyd und Phoron Zwischenprodukte der Mesitylenbildung, unstatthaft. Möglicher Weise liegen hier ganz verschiedene Condensationsgesetze zu Grunde, und man wird daher, vorläufig wenigstens, aus der Constitution der einen Art von Condensationsprodukten keine Schlüsse auf die der anderen ziehen dürfen.

Digitized by Google

Von der Darstellung des Phorons her, stand eine nicht unerhebliche Menge von Mesityloxyd zu Gebote; diese wurde zu einem Studium der Derivate jener Verbindung verwandt und zwar waren dabei dieselben Gesichtspunkte wie bei der eben dargelegten Untersuchung über die Phoronderivate leitend. Bisher ist ein Additionsprodukt des Mesityloxyds mit Brom und ein Reduktionsprodukt durch Wasserstoff in *st. n.* gewonnen worden. Die noch nicht ganz abgerundeten Resultate dieser Untersuchung sollen demnächst der Gesellschaft mitgetheilt werden.

---

343. F. Baumstark: Zwei pathologische Harnfarbstoffe.

(Eingegangen am 7. August.)

Es ist mir gelungen, aus dem Harn eines an *Lepra* Leidenden zwei eigenthümliche, wohl charakterisirte Farbstoffe zu isoliren, die dadurch an besonderem Interesse gewinnen, dass sie offenbar zum Hämatin in naher Beziehung stehen.

Der Harn des Patienten unterschied sich in seiner Zusammensetzung kaum vom normalen Harne; nur die Harnsäure war vermehrt. Dagegen war die Farbe im Anfange, wie ich ihn erhielt, tief dunkelroth, wie guter Bordeaux; allmälig wurde sie braunroth und gegen das lethale Ende rein dunkelbraun, fast schwarz. Gallenfarbstoff war nicht vorhanden, ebensowenig Gallensäuren. Der Harn zeigte ein Spectrum, welches sich nur durch eine Verschiebung der zwei Bänder über die Linie *D* nach dem Roth zu von dem Oxyhämoglobinspectrum unterschied. Eiweiss war nicht vorhanden, auch mikroskopisch keine Blutkörperchen nachweisbar. Häminkrystalle waren nicht zu gewinnen. Blutfarbstoff konnte also das färbende Prinzip nicht sein.

Die Isolirung und Reinigung des Farbstoffs gelang auf folgende Weise: der Harn wurde der Dialyse unterworfen; es ging durch die Membran eine gelbliche, wie normaler Harn gefärbte Flüssigkeit mit den Salzen, während ein brauner Schlamm zurück blieb. Dieser Schlamm löste sich leicht in Natronlauge und liess auf Säurezusatz einen braunen Farbstoff in Flocken fallen, während ein anderer mit prachtvoll magentarother Farbe in Lösung blieb. Dieser letztere schied sich ab, wenn die rothe Flüssigkeit der Dialyse unterworfen wurde, durch sehr häufige Wiederholung dieser Operationen konnten beide vollkommen getrennt werden. Ich will den ersten braunen Farbstoff Urofuscohämatin, den zweiten rothen Urorubrohämatin nennen.

Anfangs wurde von letzterem viel gewonnen und wenig von ersterem; gegen das Ende, mit Zunahme der braunen Farbe, wurde fast nur noch Urofuscohämatin erhalten. Die ganze Ausbeute in 12 Tagen betrug gegen 2 Grm. an Farbstoff.

Digitized by Google

Urorubrohämatin: Die Analysen berechtigen zu der Formel $C_{68}H_{94}N_8Fe_2O_{26}$, also ein Hämatin, worin 8 H durch 4 C ersetzt sind, + $16H_2O$

$$C_{68}(H_{62}O_4)N_8Fe_2O_{16} + 16H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
C	50.87	50.56
H	5.89	5.82
N	6.57	6.94
Fe	7.30	6.94.

Blauschwarze, sehr leichte Masse; Strich nussbraun.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Kochsalzlösungen.

Löslich 1) in Alkalien, auch Ammoniak, mit schön braunrother Farbe, die beim Verdünnen ausgezeichnet schön granatroth wird, ohne Dichroismus. Säuren fällen nicht, aber die Farbe wird bläulichroth. Dialyse fällt aus saurer Lösung den Farbstoff in rothbraunen Flocken; ebenso scheidet er sich ab beim Eindampfen der stark salzsauren Lösung zur vollständigen Trockne, ohne verändert zu werden.

2) In phosphorsauren und kohlensauren Alkalien mit magentarother Farbe, Säuren fällen nicht und ändern die Farbe nicht.

Kalium- und Bariumsalze fällen aus diesen Lösungen nicht.

3) In säurehaltigem Alkohol mit violetter Farbe.

4) In verdünnter Schwefelsäure sehr schwierig, ebenfalls violett.

5) In Kochsalzlösungen von jeder Concentration, die mit etwas Salzsäure angesäuert sind, roth.

Optisch ist die Verbindung sehr gut charakterisirt.

Keine Lösung zeigt Dichroismus, auch nicht auf Zinksalzzusatz.

Das Spectrum zeigt in saurer und alkalischer Lösung wenig Absorption des Violett und Blau.

In saurer Lösung bei grösster Klarheit ein schmales Band vor *D* und ein breites hinter *D*, so dass es scheint, als wäre das Oxyhämoglobinspectrum nach links verschoben. Doch stehen die Bänder näher an einander als beim Oxyhämoglobin. Beim Verdünnen verschwindet zuerst das schmale Band.

In alkalischer Lösung ein Band rechts von *D*, eines bei *E*, ein breites rechts von *F* und eines rechts von *G*, ohne dass das Blau zwischen den letzteren absorbirt wird, alle vier nehmen beim Verdünnen gleichmässig ab.

Urofuscohämatin: Die Analysen führen zu der Formel $C_{68}H_{106}N_8O_{26}$, also ein eisenfreies Hämatin, worin das Eisen durch Wasserstoff ersetzt ist, + $16H_2O$

$$C_{68}H_{70}N_8(H_4)O_{10} + 16H_2O.$$

Digitized by Google

Schwarze, pechartige und pechglänzende Masse, schwerer als das vorige. Strich dunkelbraun.

Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren, Kochsalzlösungen, Kochsalzlösungen mit Salzsäure angesäuert.

Löslich 1) in Alkalien, auch Ammoniak, mit brauner Farbe, ohne Dichroismus. Beim Verdünnen nicht verändert. Säuren fällen braun in Flocken.

Calcium- und Bariumsalze fällen in braunen Flocken.

2) In phosphorsauren- und kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe.

3) In säurehaltigem Alkohol mit brauner Farbe.

Optisch ist dieser Farbstoff sehr wenig hervorstechend charakterisirt.

Keine Lösung zeigt, auch auf Zinksalzusatz, Dichroismus.

In der alkalischen Lösung ist ein Schatten zwischen *D* und *E* und ein solcher vor *F* nur mit Schwierigkeit zu erkennen.

Das Violett und Blau wird sehr stark absorbirt, so dass es schwer ist, auch durch sehr vorsichtiges Verdünnen ein klares Spectrum zu gewinnen.

Einen Zusammenhang beider Farbstoffe mit dem Hämatin glaube ich zunächst in den analytischen Resultaten zu finden: denn es steht jedenfalls, wenn auch sonst die von mir aufgestellten Formeln vielleicht noch correcturfähig, C zu N in dem Verhältniss, wie im Hämatin

$$C : N = 68 : 8.$$

Ferner liefern beide Farbstoffe bei trockner Destillation auch in den kleinen Mengen, wie ich sie anwenden konnte, ebenso wie die von Hoppe-Seyler untersuchten Hämatin-Derivate ein Destillat, welches sehr schön die Pyrrol-Reactionen zeigt.

Ueber die pathologischen Verhältnisse, welche diese Missbildung des Blutfarbstoffs veranlassen und über die mögliche Art seiner Degeneration, werde ich an anderer Stelle, so weit möglich berichten, doch sind nach dieser Richtung hin wenig Anknüpfungspunkte vorhanden.

Greifswald, Universitäts-Laboratorium, 4. August 1874.

---

344. F. Baumstark: Eigenthümliche Bildung einer Aethyliden-Verbindung.

(Eingegangen am 7. August.)

Bei der Darstellung von Jodäthylen durch Einleiten von Aethylen in alkoholische, überschüssiges Jod enthaltende Jodlösung, wobei es zweckmässig erschien, auf 65° zu erwärmen, wurde das Auftreten eines eigenthümlichen, senfölartigen Geruches bemerkt, der auch hartnäckig den gewaschenen Jodäthylen-Krystallen anhaftete. Wurde die

Digitized by Google

vom Jodäthylen abgegossene Mutterlauge mit Wasser vermischt, so schied sich ein schweres Oel von dem gleichen Geruche ab. Es wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium entwässert und dann rectificirt. Es ging fast constant bei 155° über.

Die Analysen führten zur Formel $C_4 H_9 J O$.

Diese Formel verlangt:

$$C = 24.0; \quad H = 4.5; \quad J = 63.5;$$

gefunden waren:

$$C = 23.82; \quad H = 4.30; \quad J = 63.16.$$

Die Verbindung ist frisch bereitet ein wasserklares Oel, das sich aber sehr bald am Lichte gelb und endlich braun färbt. Sie besitzt einen eigenthümlichen süsslichen, betäubenden, senfölartigen Geruch. Die Dämpfe erzeugen Schwindel und Kopfschmerzen. Der Geschmack ist brennend, nicht süss. Sie ist schwerer als Wasser und unlöslich darin, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Siedepunkt liegt zwischen 154—156°, war aber bis jetzt wegen geringer Zersetzung beim Destilliren nicht genau zu bestimmen. Trotz des hohen Siedepunktes verdampft die Substanz sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur und geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen rasch und vollständig, mit den Aetherdämpfen in ziemlicher Menge über.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung des Jodäthylen auf Alkohol bei 70°, denn ein Versuch zeigte, dass sie sich aus reinem Jodäthylen und Alkohol bei dieser Temperatur bilde. Zugleich wurde bei diesem Versuch das Entweichen von Aethylen und die Abscheidung von Jod constatirt.

Die beste Methode der Darstellung ist die, dass man in alkoholische, überflüssiges Jod enthaltende Jodlösung bei 60—65° Aethylen leitet, bis das Jod verschwunden (Jodäthylenbildung), dann ohne Aethylenstrom auf 70—75° erwärmt, bis keine Gasentwicklung (Aethylen) mehr wahrnehmbar. Man trägt auf's Neue Jod ein und wiederholt den ganzen Process mehrmals. Mit Wasser scheidet man das Oel ab, wäscht wiederholt damit, bis möglichst aller Alkohol entfernt ist, um die Bildung von Jodoform beim Waschen mit Natronlauge zu vermeiden, und reinigt dann, wie schon angegeben ist; oder man destillirt nach der Entfernung des Alkohols durch Wasser mit Natronlauge, entwässert und rectificirt das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel. Hierbei wurde die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass, wenn das Produkt noch Jodoform enthielt, auch die kleinsten Mengen desselben auf Eisessigzusatz sofort in so schön ausgebildeten Krystallen herausfielen, wie man sie sonst niemals erhält. Die Ausbeute an reiner Verbindung entspricht aber immer lange nicht dem Aufwand an Jod und Aethylen.

Es lag nahe, an eine rationelle Formel:

Digitized by Google

$$CH_2 \cdots J$$
$$CH_2 \cdots C_2H_5 . O,$$

also das Jodür des Monäthylglycoläthers zu denken; die studirten Zersetzungen aber zeigten, dass es eine Aethylidenverbindung, wahrscheinlich das Jodür des Acetals ist:

$$CH\begin{cases} J \\ CH_3 \\ C_2H_5 . O. \end{cases}$$

Natriumamalgam scheint ohne Wirkung zu sein, denn, wenn auch das Jod fortgenommen wird, so dauert es doch so lange, dass in derselben Zeit vollständig durch freiwillige Zersetzuug dasselbe heraustreten kann.

Mit Kalilauge im Rohre auf 150° erhitzt, tritt keine Veränderung ein.

Wenn man mit Natriumalkoholat im Rohre auf 150° erhitzt, so zeigt sich beim Oeffnen kein Druck. Der Inhalt, mit Chlorcalcium fast gesättigt, liefert von 95—106° ein eigenthümlich riechendes Destillat. Nachdem wiederholt über Chlorcalcium destillirt worden, konnte mit wässriger concentrirter Chlorcalciumlösung ein Oel abgeschieden werden, von angenehmem, aldehydartigen Geruch; leichter als Wasser; Siedepunkt zwischen 95—105°.

Die Analysen führten zur Formel des Acetals $C_6H_{14}O_2$:

	Gefunden.	Berechnet.
C	60.59	61.01
H	12.21	11.86.

Die Differenz im analytischen Befunde mit dem Verlangten erklärt sich aus der grossen Schwierigkeit, kleine Mengen Acetal aus grösseren Mengen Alkohols zu isoliren und davon ganz zu befreien.

Die Bildung des Acetals ist leicht verständlich:

$$C_2H_4 . C_2H_5 O . J + C_2H_5 . O Na = C_2H_4 . (C_2H_5 O)_2 + J Na.$$

Sie ist aber niemals eine glatte. Es tritt daneben immer Aldehyd und Aether auf, welche übergehen, wenn man den Röhreninhalt direct im Wasserbade erwärmt. Aldehyd konnte durch seine Reactionen erkannt werden; der Aethergeruch war kaum wahrnehmbar. Jedoch trat deutlich der Essigäthergeruch auf, neben einem aldehydhaltigen Destillat, wenn mit essigsaurem Silberoxyd anstatt mit Natriumalkoholat zersetzt wurde. Es könnte diese Zersetzung ausgedrückt sein durch die Gleichung:

$$C_2H_4 . C_2H_5 O . Jd + C_2H_3 O . O Ag$$
$$= C_2H_4 O + C_2H_5 . O . C_2H_3 O + Ag J.$$

Ueber die Art der Bildung der Verbindung ein feststehendes Urtheil zu fällen, ist nach den bis jetzt vorliegenden Versuchen wohl noch nicht möglich. Jedenfalls legt das bei der Bildung derselben stattfindende Zerfallen des Jodäthylens den Gedanken nahe, dass sie

Digitized by Google

bedingt sei durch Jod im Entstehungsmomente, etwa nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4 . J_2 + 2(C_2H_5 . OH) = C_2H_4 + JH + H_2O + C_2H_4 . C_2H_5O . J.$$

Greifswald, Universitäts-Laboratorium, den 4. August 1874.

---

345. Rudolph Fittig und Ernst Mager: Beiträge zur Entscheidung der Stellungsfrage in der aromatischen Gruppe.

(Eingegangen am 7. August.)

Der Eine von uns hat vor Kurzem (diese Ber. VII, 181) eine Zusammenstellung der einfacheren Disubstitutionsprodukte des Benzols publizirt, wie sie sich aus den meisten und besten der seitherigen Untersuchungen ergiebt. Dabei wurde indess bemerkt, dass noch Widersprüche vorhanden seien, und die Hoffnung ausgesprochen, dass diese durch die bereits begonnene Wiederholung der Versuche verschwinden würden.

Zu unserer persönlichen Informirung lag uns daran, einmal dieselben Reactionen vom Benzol bis zu den Dioxybenzolen in allen drei Reihen neben einander genau zu studiren und dabei namentlich auf den Verlauf der Reactionen und die etwa gebildeten Nebenprodukte sorgfältig Rücksicht zu nehmen. Wir theilen heute das erste Bruchstück dieser Arbeit, die längere Zeit in Anspruch nehmen wird, mit.

I. Para-Reihe.

1. Nitrobrombenzol. Die Nitrirung des Brombenzols wurde nach den Angaben von Zincke und Walker ausgeführt. Die beiden isomeren Verbindungen lassen sich, wegen ihrer sehr ungleichen Löslichkeit in Alkohol, ziemlich leicht von einander trennen und vollständig rein erhalten.

Eigenschaften: Lange, fast farblose, haarfeine Nadeln, in kaltem Alkohol schwer löslich. Schmelzp. 126—127°, Siedep. 255—256° [1]). Destillirt ohne Zersetzung.

2. Bromanilin. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure und Destillation der mit Natronlauge versetzten Lösung erhalten und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt.

---

[1]) Unsere Beobachtungen über die Eigenschaften der Verbindungen stimmen nicht genau mit denen früherer Beobachter überein. Wir bemerken, dass wir auf die Reinigung die allergrösste Sorgfalt verwandt haben. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte diente ein Geisler'sches Thermometer, dessen Nullpunkt und 100°-Punkt richtig war. Die Siedepunkte wurden mit einem Geisler'schen Thermometer nach Zincke bestimmt, bei denen immer der ganze Quecksilberfaden in Dampf war. Die Bestimmungen wurden regelmässig mit Präparaten von verschiedenen Bereitungen, mit verschiedenen Krystallisationen etc. wiederholt.

Digitized by Google

Eigenschaften: Grosse farblose, reguläre Octaëder. Schmelzp. 63°. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Beim Erhitzen färbt sich die anfangs zu einer ganz wasserhellen Flüssigkeit schmelzende Verbindung plötzlich violettblau, dann destillirt eine farblose Flüssigkeit über, später setzen sich im Hals des Destillationsgefässes Krystalle an, und es bleibt eine dunkle Masse zurück, die sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe löst. Das flüssige Destillat erstarrt beim Abkühlen nicht und giebt bei abermaliger Destillation anfangs eine ziemliche Quantität einer zwischen 180 und 190° siedenden flüssigen Base, die sehr wahrscheinlich Anilin ist, dann wiederholen sich die oben beschriebenen Erscheinungen. Wir werden diese Reaction eingehender studiren.

Neben den Octaëdern erhielten wir regelmässig in kleiner Menge eine andere, in langen Nadeln krystallisirende Base, welche bei dem successiven Auskrystallisiren der octaëdrischen Verbindung in den letzten Mutterlaugen blieb und sich aus diesen meistens zuerst flüssig (als conc. alkoholische Lösung) abschied. Dieses Nebenprodukt ist bis jetzt noch nicht näher untersucht.

3. Bromphenol. Die reinen octaëdrischen Krystalle von Bromanilin wurden auf gewöhnliche Weise in Salpetersäure-Diazobrombenzol verwandelt, dieses in reinem krystallisirten Zustand abgeschieden, die ganz farblosen Krystalle in viel Wasser gelöst und die Lösung langsam zum Sieden erhitzt. Die Reaction verläuft sehr wenig glatt. Man erhält nur wenig Bromphenol und dieses ist schwer zu reinigen. Es scheidet sich viel Harz ab und bei der Destillation mit Wasser verflüchtigt sich neben Bromphenol, welches im Wasser gelöst bleibt, eine in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser leichter lösliche, und daraus in Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit den Wasserdämpfen äusserst leicht flüchtig ist.

Weit besser verläuft die Reaction bei Anwendung von schwefelsaurem Diazobrombenzol. Wir haben auch diese, sehr zerfliessliche Verbindung zunächst in ganz reinem, farblosem und krystallisirtem Zustande dargestellt und sie dann mit Wasser kurze Zeit im Sieden gehalten. Harzbildung fand gar nicht statt und mit den Wasserdämpfen ging nur Bromphenol über. Wir hielten das Abdestilliren mit den Wasserdämpfen unter diesen Verhältnissen für überflüssig, schüttelten die wässrige Flüssigkeit sammt dem darunter befindlichen Oel direkt mit Aether aus, destillirten den Aether ab und reinigten die Verbindung durch zweimalige Destillation. Bei der ersten entwickelte sich reichlich Bromwasserstoffsäure, die offenbar von der Zersetzung eines Nebenproduktes herrührte; denn als wir das Destillat, nachdem es einige Tage neben Schwefelsäure und Aetzkalk gestanden hatte abermals destillirten, trat keine Bromwasserstoffsäure mehr auf. Es ging zwischen 233 und 240° über und wurde in zwei Portionen von

Digitized by Google

233 bis 235° und von 235 bis 240° aufgefangen. Das letztere Destillat erstarrte beim Abkühlen vollständig. Die feste Masse wurde abgepresst und von Neuem destillirt. Das erstere Destillat schied, als es einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, einen einzigen rundum ausgebildeten, klaren, farblosen Krystall ab, der beständig wächst und jetzt schon 1½ Centimeter gross ist. Wahrscheinlich wird allmälig die ganze Flüssigkeit verschwinden und in den einen Krystall übergehen.

Eigenschaften: Grosse, durchsichtige, wasserhelle, wahrscheinlich monokline Krystalle. Schmelzp. 63—64°, Siedep. 238°. Destillirt fast vollständig unzersetzt. Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder. Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt ausserordentlich. Uebergiesst man die ganz reinen Krystalle mit wenig Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so verändern sie sich nicht, aber schon die Wärme der Hand reicht hin, um sie unter dem Wasser zum Schmelzen zu bringen. Beim nachherigen Abkühlen auf eine Zimmertemperatur von 25° erstarren die Oeltropfen unter dem Wasser vollständig wieder.

Diese Verbindung hat alle Eigenschaften des von Hübner aus Bromsalicylsäure und später auch aus Phenol erhaltenen Bromphenols. In unserer Zusammenstellung, S. 181 dieser Berichte, muss demnach diese Verbindung aus Reihe 2 in Reihe 3 gesetzt werden. Wir haben schon damals bemerkt, dass diese Umstellung wahrscheinlich erforderlich sein würde, aber damals lag nur die Angabe von Griess vor, dass das von ihm aus dem octaëdrischen Bromanilin erhaltene, aber nicht genau studirte Bromphenol flüssig sei. In der früheren Mittheilung hat der Eine von uns auch schon darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Bromphenol wegen seiner Bildung aus Metabromorthooxybenzoësäure nur eine Para- oder Ortho-, aber keine Metaverbindung sein kann.

4. Dioxybenzol. Das reine, constant schmelzende und constant siedende Bromphenol wurde mit Kalihydrat und wenig Wasser so lange bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzen gehalten, bis eine herausgenommene Probe mit Salzsäure kein Bromphenol mehr abschied, dann die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein brauner Syrup, der über Schwefelsäure erstarrte und bei nachheriger Destillation anfänglich ein rasch krystallinisch erstarrendes Destillat, später eine geringe Menge einer dicken, an der Luft Wasser anziehenden und auch über Schwefelsäure nur theilweise erstarrenden Flüssigkeit lieferte. Das krystallinisch erstarrende Destillat bestand nur aus Resorcin und enthielt keine nachweisbare Spur von Hydrochinon oder Brenzcatechin. Wir haben unsere Verbindung auf das sorgfältigste mit dem aus Galbanum bereiteten Resorcin verglichen und ihre Identität damit mit absoluter Gewissheit

Digitized by Google

festgestellt. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtung gemacht, dass es kein besseres Mittel giebt, das Resorcin sofort in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, als das Umkrystallisiren aus reinem, wasserfreiem Benzol. Darin löst sich das Resorcin beim Erwärmen ziemlich leicht auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus und zwar in grossen, durchsichtigen, völlig farblosen Nadeln. Selbst aus unreinem, dunkel gefärbtem Resorcin erhält man durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol sofort farblose Krystalle, und diese verändern sich, wie es scheint, an der Luft und am Lichte nicht.

In diesem Zustande der Reinheit scheint bisher noch kein Chemiker das Resorcin unter Händen gehabt zu haben, wenigstens liegt der Schmelzpunkt erheblich höher, als nach den bisherigen Angaben, nämlich bei 110°. Hlasiwetz (Ann. 130, 356) fand den Schmelzpunkt bei 99°; Kopp (diese Ber. VI, 447) bei 98—99°; Oppenheim und Vogt (Ann. Suppl. 6, 376) bei 104°; Wurster und Nölting (diese Ber. VII, 906) bei 102°. Alle diese Angaben sind ungenau.

Das Resorcin aus Bromphenol krystallisirte aus Benzol in vollkommen gleichen Krystallen, wie das aus Galbanum. Sein Schmelzpunkt war genau derselbe. Zwei Proben der beiden Körper von verschiedenem Ursprung in engen Röhren an demselben Thermometer erhitzt, schmolzen völlig gleichzeitig. Gegen Eisenchlorid verhielten sie sich ebenfalls ganz gleich, ebenso gegen Bromwasser. Das letztere Verhalten, welches von Hlasiwetz angegeben ist, liefert ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für das Resorcin. Tröpfelt man in eine wässrige Resorcinlösung (welche nur wenige Milligramm zu enthalten braucht) vorsichtig Bromwasser, bis eine starke, bleibende Trübung entsteht, so gesteht nach wenig Augenblicken die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei von nadelförmigen Krystallen, die sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren lassen und bekanntlich Tribromresorcin sind.

Die Ausbeute an Resorcin aus dem Parabrombenzol ist eine recht befriedigende. Aus 1.5 Grm. erhielten wir ungefähr 0.5 Grm. reines Resorcin.

Es darf nach diesen Versuchen als ein feststehendes Factum angesehen werden, dass das Parabromphenol mit schmelzendem Kalihydrat Resorcin und neben diesem kein anderes zweiatomiges Phenol liefert.

Manche Chemiker werden geneigt sein, daraus den Schluss zu ziehen, dass das Resorcin der Parareihe angehöre, und man kann zu Gunsten dieser Annahme noch anführen, dass der Uebergang von Körpern der Parareihe in Resorcin jetzt durch drei Thatsachen nachgewiesen ist; denn ausser dem Bromphenol, welches wie oben schon bemerkt, nicht der Metareihe angehören kann, liefern auch die Brom-

Digitized by Google

benzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure, welche beide mit Cyankalium das Nitril der Terephtalsäure geben, mit schmelzendem Kalihydrat nur Resorcin.

Ein solcher Schluss steht in direktestem Widerspruch mit den Angaben von Körner und Wurster und Nölting, nach welchen das aus Dinitrobenzol entstehende Jod- resp. Bromphenol mit Kalihydrat Resorcin liefert. Wir haben keine Veranlassung, an der Richtigkeit dieser Angaben zu zweifeln und enthalten uns einstweilen jedes theoretischen Schlusses. Wir werden darauf, nach der Beendigung unserer Arbeit, wenn wir alle drei Bromnitrobenzole untersucht haben, zurückkommen.

II. Orthoreihe.

1. Bromnitrobenzol. Eigenschaften: Lange, schwachgelbliche, durchsichtige, spiessige Krystalle. Schmelzp. 41—41°.5. Siedep. 261°. Hübner und Alsberg, welche den Schmelzpunkt bei 37° und den Siedepunkt bei 250—251° fanden, haben die Verbindung offenbar nicht in ganz reinem Zustande gehabt.

2. Bromanilin. Eigenschaften: Vollkommen farblose Krystallmasse. Schmelzp. 31—31°.5. Siedep. 229°. Lässt sich ohne Zersetzung destilliren und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Paraverbindung.

Hübner und Alsberg geben an, dass das direkt erhaltene und mit den Wasserdämpfen abdestillirte Bromanilin nicht sofort, sondern erst bei starker Abkühlung erstarre und dann rasch abgepresst werden müsse. Wir haben dieselbe Beobachtung gemacht und konnten anfänglich unsere Verbindung auch nur auf diese Weise fest erhalten. Um zu erfahren, warum die direkt erhaltene Base nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarre, haben wir das Papier, mit welchem die feste Verbindung im Eishause abgepresst worden war, mit Wasser destillirt. Wir erhielten so eine flüssige, nicht erstarrende Base. Diese wurde in überschüssiger verdünnter Salzsäure in der Wärme gelöst. Beim Erkalten schied sich ein in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer lösliches Salz ab. Dieses war reines Orthobromanilin-Salz. Aus seiner wässrigen Lösung schied Ammoniak die reine Base ab, welche jetzt schon in der Flüssigkeit, bei einer Zimmertemperatur von 25°, sofort krystallinisch erstarrte. Beim Verdunsten der Mutterlauge von diesem salzsauren Salz wurde noch eine zweite Krystallisation desselben Salzes erhalten. Nach weiterem Eindampfen aber krystallisirte ein ganz anders aussehendes Salz in kleiner Menge aus, welches mit Ammoniak eine flüssig bleibende Base giebt. Wir haben die Zusammensetzung dieser, dem Orthobromanilin in geringer Menge beigemengten und seine Eigenschaften so wesentlich modifici-

Digitized by Google

renden Base bis jetzt noch nicht ermittelt, werden später aber Näheres darüber mittheilen.

Die Untersuchung des Orthobromphenols ist noch nicht beendigt.

Tübingen, den 4. August 1874.

Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

(Eingegangen am 8. August.)

Die folgenden Mittheilungen enthalten eingehendere Studien über die in diesen Berichten schon mehrfach besprochene Einwirkung der Aldehyde auf Kohlenwasserstoffe und Phenole. Daran schliesst sich eine Arbeit, worin gezeigt wird, dass die aromatischen Ketonalkohole sich ebenfalls mit Kohlenwasserstoffen unter Wasseraustritt verbinden, und endlich eine Untersuchung über die Phtaleine des Resorcins und des Orcins.

I.

346. Othmar Zeidler: Verbindungen von Chloral mit Brom- und Chlorbenzol.

(Auszug aus dessen Inauguraldissertation.)

Dimonobromphenyltrichloräthan.

1 Theil Brombenzol und 2 Theile Chloralanhydrid werden mit dem 4—5fachen Volumen concentrirter Schwefelsäure längere Zeit unter häufigem Umschütteln digerirt, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt.

Wenn die Ausscheidung einer weissen, kittartigen Masse nicht mehr zunimmt, wird viel Wasser hinzugesetzt und das ausgeschiedene Oel, welches an der Luft krystallinisch erstarrt, stark mit Wasser gewaschen und aus heissem Aether-Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist in Benzol unlöslich, in kaltem Alkohol und in Eisessig sehr schwer, in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether leichter, in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen seideglänzenden Nadeln, aus einem Gemisch von Alkohol, Aether und Chloroform oder aus Schwefelkohlenstoff in grossen, compacten Krystallen. Schmelzpunkt 139—141°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $CCl_3 . CH . (C_6 H_4 Br)_2$. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung erhält man aus diesem Körper das:

Dimonobromphenyldichloräthylen.

Die durch 10stündiges Kochen mit überschüssigem alkoholischen Kali und Waschen mit Wasser erhaltene Substanz wird, nach mehr-

Digitized by Google

fachem Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. In heissem Alkohol, Aether, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich, krystallisirt aus letzterem in grossen glänzenden Krystallen. Schmilzt bei 119—120°. Die Analyse stimmt mit der Formel:

$$CCl_2 . C(C_6 H_4 Br)_2$$

überein.

Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan.

Durch Erwärmen der Chloralverbindung mit rauchender Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung erhalten, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, prismatischen Nadeln. Schmilzt bei 168—170°. Zusammensetzung: $C_{14} Cl_3 Br_2 (NO_2)_2 H_7$.

Dimonochlorphenyltrichloräthan.

Darstellung, wie bei der Bromverbindung angegeben, nur verläuft die Reaction etwas langsamer. Krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen, filzigen, dem schwefelsauren Chinin ähnlichen Nadeln. Verhält sich gegen Lösungsmittel wie die Bromverbindung, schmilzt bei 105°. Die Analyse führt zu der Formel $CCl_3 . CH . (C_6 H_4 Cl)_2$. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung erhält man:

Dimonochlorphenyldichloräthylen.

Krystallisirt aus Alkohol beim langsamen Verdunsten in schönen diamantglänzenden, messbaren Krystallen. Der Bromverbindung ähnlich, schmilzt bei 89°. Zusammensetzung: $CCl_2 . C(C_6 H_4 Cl)_2$.

Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan.

Krystallisirt aus Salpetersäure in schönen messbaren Krystallen, aus Alkohol in Nadeln. Schmelzpunkt: 143°. Zusammensetzung: $C_{14} Cl_5 (NO_2)_2 H_7$. Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium ein aus Aceton in kleinen, gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat, welches noch nicht näher untersucht ist.

II.

347. Julius Weiler: Ueber die Einwirkung von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid und Diphenyl.

Dimethylphenylmethan $CH_2 (C_6 H_4 . CH_3)_2$.

Zur Darstellung des Dimethylphenylmethans verfährt man analog der von Baeyer[1]) für das Diphenylmethan angegebenen Methode.

Ein Gemisch von 25 Grm. Methylal, 75 Grm. Toluol und 300 Grm. Eisessig wird mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und conc. Schwefelsäure versetzt, bis sich der grössere Theil des Toluols als leichtere Schicht oben abgeschieden hat, und alsdann 12 Stun-

[1]) Diese Berichte VI, S. 220.

Digitized by Google

den sich selbst überlassen. Zu der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit giebt man im Verlaufe eines Tages eine Mischung von 900 Grm. conc. Schwefelsäure und 300 Grm. Eisessig, lässt die Masse nochmals 12 Stunden stehen, giesst sie alsdann in Wasser, schüttelt nach dem Erkalten mit Aether durch und unterwirft das ätherische Extract der Destillation.

Nachdem der Aether, unverändert gebliebenes Toluol u. s. w. abdestillirt sind, steigt das Thermometer schnell auf 280°. Alles zwischen 280 und 310° Uebergehende wird für sich zusammen aufgefangen [1]). Nach zweimaliger Fractionirung erhält man daraus eine zwischen 289 und 291° siedende farblose, ölige Flüssigkeit, für welche die Analyse folgende Zahlen ergab:

I. 0.2556 Grm. lieferten 0.862 CO_2 und 0.1905 H_2O.

II. 0.1428 Grm. lieferten 0.4804 CO_2 und 0.1069 H_2O.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{15}	91.84	91.94	91.75
H_{16}	8.16	8.28	8.31.

Die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes entspricht demnach der Formel $C_{15}H_{16}$.

Das Dimethylphenylmethan bildet eine farblose, schwach blauviolett fluorescirende, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Es siedet constant bei 290° (uncorr.), erstarrt nicht beim Abkühlen, auch nicht bei einer Temperatur von —15°, sondern wird dabei nur dickflüssig.

Mit Wasser ist es nicht mischbar, hingegen leicht löslich in Aether.

Giebt mit Pikrinsäure keine Verbindung.

Rauchende Schwefelsäure löst den Kohlenwasserstoff selbst beim Erwärmen nur sehr langsam unter Bildung einer Sulfosäure auf.

Durch Einwirkung von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man das aus Alkohol in prachtvollen weissen, über zolllangen Nadeln krystallisirende:

Dibromdimethylphenylmethan $C_{15}H_{14}Br_2$,

das bei 115° (uncorr.) schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aceton, Eisessig.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	45.19	44.84.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, wird kein Brom herausgenommen, die Verbindung bleibt vollkommen unverändert.

[1]) Ueber 310° destillirt ein nur in sehr geringer Menge sich bildendes, gelblich gefärbtes Oel über, das aus Mangel an genügendem Material nicht näher untersucht wurde.

Digitized by Google

Bringt man zu Dimethylphenylmethan rauchende Salpetersäure, so tritt sehr heftige Reaction ein. Kühlt man während des Salpetersäurezusatzes gut ab, so bildet sich eine Dinitroverbindung und zwar das:

Dinitrodimethylphenylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$.

Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, in Aether schwerer löslich.

Es schmilzt bei 164° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	62.93	62.88
H	4.89	5.07.

Die Bildungsweise des Dimethylphenylmethans ist aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$\begin{matrix} C_7H_8 \\ C_7H_8 \end{matrix} + CH_2O = H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_6H_4 \\ \diagdown \\ \quad CH_2 \\ \diagup \\ C_6H_4 \\ | \\ CH_3. \end{matrix}$$

Durch überstehende Formel kann auch, wenn man von der relativen Stellung der CH_3-Gruppen zur CH_2-Gruppe absieht, die Structur des Dimethylphenylmethan ausgedrückt werden. Ist diese Annahme richtig, so müssten durch Oxydation des Kohlenwasserstoffes folgende 3 Verbindungen entstehen:

$$CH_3 - C_6H_4 - CO - C_6H_4 - CH_3$$
$$COOH - C_6H_4 - CO - C_6H_4 - CH_3$$
$$COOH - C_6H_4 - CO - C_6H_4 - COOH.$$

Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Die Frage, ob das auf angegebene Weise erhaltene Dimethylphenylmethan ein einheitliches Produkt oder ein Gemenge isomerer Kohlenwasserstoffe ist, glaube ich, zufolge den von mir gemachten Beobachtungen, wozu ich namentlich das Verhalten gegen Oxydationsmittel rechne, dahin beantworten zu können, dass dasselbe ein einziges chemisches Individuum ist, oder doch wenigstens isomere Beimengungen in so geringer Menge enthält, dass ihr Vorhandensein nicht beobachtet werden konnte.

Dimethylbenzophenon $C_{15}H_{14}O$.

Es bildet sich neben der Toluylbenzoësäure und der daraus durch weitere Oxydation entstehenden Benzophenondicarbonsäure, bei der Oxydation des Ditolylmethan mit einer Mischung von saurem chromsauren Kali und verdünnter Schwefelsäure.

Digitized by Google

Das Dimethylbenzophenon krystallisirt aus Alkohol in farblosen, manchmal ein wenig gelblich gefärbten, ausserordentlich schönen Krystallen, die nach der krystallographischen Untersuchung, die ich der Güte des Herrn Dr. C. Hintze hier verdanke, dem rhombischen Systeme angehören.

Unlöslich in Wasser ist es sehr leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton, absolutem Alkohol, Aether, Benzol und conc. Schwefelsäure.

Der Schmelzpunkt liegt bei 95° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	85.71	85.76
H	6.67	6.74.

In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, geht es in die entsprechende Hydroverbindung über, in das:

Dimethylbenzhydrol $C_{15}H_{16}O$.

Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, scheidet sich das Dimethylbenzhydrol beim starken Eindampfen der alkoholischen Lösung als ein Haufwerk von schönen, weissen, feinen Nadeln ab. Es schmilzt bei 69° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.
C	84.90	84.70
H	7.55	7.60.

Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$

scheidet sich aus den Lösungen ihrer Salze durch Säuren als ein äusserst gelatinöser Niederschlag ab, der nach dem Trocknen zerrieben, ein schön weisses Pulver liefert; aus reinem Methylalkohol oder Aceton krystallisirt sie in schönen, feinen, glänzenden Nadeln.

In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in heissem nur wenig löslich; leicht löslich hingegen in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton, Eisessig, Kali-Natronlauge und Ammoniak, schwerer in Benzol und Chloroform. In conc. Schwefelsäure löst sich die Toluylbenzoësäure schon in der Kälte, leichter bei schwachem Erwärmen mit schön goldgelber Farbe auf, durch Zusatz von Wasser wird sie in Form eines weissen, flockigen Niederschlages wieder abgeschieden.

Sie schmilzt bei 222° (uncorr.), in stärkerer Hitze liefert sie, unter theilweiser Verkohlung, nach vorherigem Schmelzen, ein weisses, wollförmiges Sublimat.

Die Alkali- und Ammonsalze krystallisiren sehr schön.

Das Kalisalz $C_{15}H_{11}KO_3$, das durch Auflösen der Säure in verdünnter Kalilauge erhalten wird, scheidet sich aus der heissen, con-

Digitized by Google

centrirten Lösung in büschelförmig gruppirten, langen, weissen Nadeln ab.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
C	75.00	75.00	75.10
H	5.00	5.04	5.17
K	14.06	14.15.	

Benzophenondicarbonsäure $C_{15} H_{10} O_5$

konnte bis jetzt noch nicht völlig rein und frei von Toluylbenzoësäure erhalten werden.

Die noch am Besten auf eine Formel $C_{15} H_{10} O_5$ stimmenden Zahlen, die bei der Verbrennung erhalten wurden und durch welche die Existenz dieser Säure immerhin nachgewiesen ist, sind folgende:

0.18 Grm. lieferten 0.4462 CO_2 und 0.0624 $H_2 O$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	66.67	67.61
H_{16}	3.70	3.85
O_5	29.63	—

Leitet man Dimethylphenylmethan durch eine glühende, mit Bimsteinstückchen gefüllte Verbrennungsröhre, so geht es unter Wasserstoffabspaltung über in:

Methylanthracen $C_{15} H_{12}$.

Der Prozess verläuft hierbei einfach nach folgender Gleichung:

$$C_{15} H_{16} = 2 H_2 + C_{15} H_{12}.$$

Zur Gewinnung und Reinigung des Methylanthracen wird das in der Vorlage sich ansammelnde, gelb gefärbte, klebrige Produkt zunächst, um es von beigemengtem, unverändert gebliebenen Ditolylmethan zu befreien, mit ein wenig Aether-Alkohol ausgewaschen, alsdann entweder aus Eisessig, Alkohol umkrystallisirt oder noch besser in die schön krystallisirende Pikrinsäureverbindung übergeführt und diese durch Ammoniak zerlegt.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.2963 Grm. des aus Eisessig umkrystallisirten Kohlenwasserstoffes lieferten: 1.0197 Grm. CO_2 und 0.1669 $H_2 O$.

II. 0.1942 Grm. der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak abgeschiedenen Substanz lieferten: 0.6657 CO_2 und 0.1106 $H_2 O$.

III. 0.1754 Grm. der auf dieselbe Weise erhaltenen Verbindung lieferten: 0.6013 CO_2 und 0.099 $H_2 O$.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
C_{15}	93.75	93.85	93.51	93.50
H_1^2	6.25	6.25	6.32	6.27.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt konnte nicht ganz constant erhalten werden, er variirte etwas, je nach der angewandten Reinigungsmethode, er scheint zwischen 198 und 201° zu liegen.

Das Methylanthracen ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, scheidet sich aus deren heiss gesättigten Lösungen beim Erkalten in schönen, weissen, glänzenden Blättchen ab, die stets ein wenig gelblich gefärbt erscheinen.

In Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es sehr leicht, in Methylalkohol, Aceton, Petroleum sehr schwer löslich. Aus seinen Lösungen wird es durch Wasser als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, der im trockenen Zustande sich bei längerem Liegen an der Luft nach und nach gelb färbt.

Concentrirte oder rauchende Salpetersäure lösen das Methylanthracen in der Kälte nur langsam, leichter schon bei mässigem Erwärmen auf. Ganz ebenso verhält sich concentrirte oder rauchende Schwefelsäure.

Mit Schwefelkohlenstoff versetztes Brom wirkt auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten Kohlenwasserstoff ausserordentlich heftig ein; es entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, während gleichzeitig schön gelb gefärbte, krystallinische, noch nicht näher untersuchte Bromverbindungen gebildet werden.

Mit Pikrinsäure liefert es eine in schönen, langen, dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die der Anthracenpikrinsäure täuschend ähnlich ist, und schon durch Wasser oder Alkohol, leichter durch wässrige Alkalien oder Ammoniak zerlegt wird.

Das Methylanthracen sublimirt in schönen, grossen Blättern, die, wenn sie vollkommen weiss sind, eine schön blaue Fluorescenz zeigen.

In Eisessig gelöst und mit Chromsäure gekocht liefert das Methylanthracen die:

Anthrachinonmonocarbonsäure $C_{15}H_8O_4$.

Dieselbe kann durch Umkrystallisiren aus Eisessig leicht rein, als eine gelb gefärbte, krystallinische Masse erhalten werden. Sublimirt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, in schön gelben Nadeln, die denen des Anthrachinons vollkommen ähnlich sehen. Schmelzpunkt 282° (uncorr.).

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C	71.43	71.23	71.21
H	3.17	3.25	3.27.

Ist in Eisessig, Methylalkohol, absolutem Alkohol sehr schwer, in Kohlenwasserstoffen, wie Petroleum, Benzol, Toluol, ebenso in Chloroform und Aether so zu sagen unlöslich, hingegen leicht löslich in Aceton.

Digitized by Google

Von conc. Schwefelsäure wird sie schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen mit gelber Farbe gelöst, auf Zusatz von Wasser wird die Lösung unter Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages entfärbt.

Mit Zinkstaub und Natronlauge gekocht, liefert die Anthrachinoncarbonsäure die für das Anthrachinon charakteristische, rothe Färbung.

Mit Natronkalk auf ca. 300° erhitzt, geht sie in Anthrachinon über (Otto Fischer).

Nach diesem ganzen Verhalten, sowohl des Methylanthracen als der Anthrachinonmonocarbonsäure, kann kein Zweifel mehr obwalten, dass hier ein Anthracenderivat vorliegt.

Soweit mit meiner Untersuchung gekommen, fand Hr. Otto Fischer im hiesigen Laboratorium, bei seiner Arbeit über Dimethylphenyläthan, dass dasselbe, durch glühende Röhre geleitet, ebenfalls in Methylanthracen übergeht.

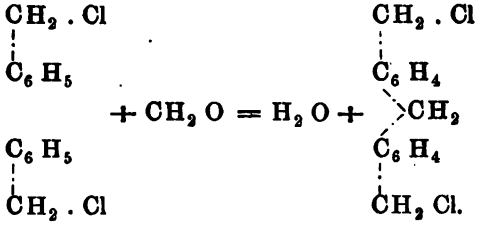
Die Identität des von ihm erhaltenen Produktes mit dem meinigen wurde, abgesehen von den völlig gleichen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe selbst, durch die Bildung der von mir dargestellten Anthrachinonmonocarbonsäure nachgewiesen.

Da die Darstellung des Dimethylphenyläthan bedeutend einfacher als die des Dimethylphenylmethan ist, und es in Folge dessen zur Darstellung grösserer Mengen Methylanthracen bedeutend zweckmässiger ist, sich des Ersteren zu bedienen, so hat Hr. Otto Fischer die weitere Untersuchung dieser, namentlich hinsichtlich der Stellungsfrage, höchst interessanten Verbindung übernommen.

Dichlordimethylphenylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2$.

Leitet man in bis zum Sieden erhitztes Dimethylphenylmethan Chlorgas, so findet eine äusserst heftige Reaction statt, es entweichen Ströme von Salzsäuregas, während sich gleichzeitig braunschwarze, harzartige Produkte bilden.

Es liess sich nun vermuthen, dass es durch Einwirkenlassen von Methylal auf Benzylchlorid gelingen würde, ein zweifach substituirtes Dimethylphenylmethan, in dem in beiden CH_3-Gruppen je ein H durch Cl vertreten ist, zu erhalten. Der Versuch blieb hinter den Erwartungen nicht zurück, es resultirte ein Körper, der nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden muss:



Digitized by Google

Zu 10 Grm. Benzylchlorid und 3 Grm. Methylal, in einem Kölbchen gemischt, werden nach und nach unter Abkühlen in Eiswasser ca. 25 Grm. conc. Schwefelsäure zugegeben. Sobald sich Salzsäureentwicklung bemerkbar macht, wird der Kolbeninhalt in Wasser gegossen; die ausgeschiedene, zähe, weisse Masse mehrere Male mit Wasser ausgeschüttelt, der Rückstand mit Methylalkohol ausgekocht.

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen ausser einer braunen, ölartigen, noch nicht untersuchten Flüssigkeit, ein weisser, krystallinischer Körper ab, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Methylalkohol leicht rein erhalten wird.

	Berechnet.	Gefunden.
C	67.93	67.64
H	5.28	5.41
Cl	26.79	26.92.

Dichlordimethylphenylmethan schmilzt bei 106—108° (uncorr.), ist ohne Veränderung destillirbar, es verkohlt nur ein ganz geringer Theil.

In Chloroform ausserordentlich, in Methylalkohol, Aceton leicht löslich.

Scheidet sich aus den heiss gesättigten Lösungen in schönen, blendendweissen Blättchen ab.

Diphenylphenylmethan $C_{25}H_{20}$.

15 Grm. Diphenyl werden in 250 Grm. Eisessig gelöst, hierauf 5 Grm. Methylal zugegeben und das Gemisch, nachdem es zur Einleitung der Reaction mit ein wenig einer Mischung von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt worden, 24 Stunden sich selbst überlassen. Alsdann wird im Verlaufe eines Tages ein Gemisch von 100 Grm. Eisessig und 100 Grm. Schwefelsäure in kleinen Portionen nach und nach zugegeben, nach abermaligem 12stündigen Stehenlassen weitere 200 Grm. Schwefelsäure.

Hierauf wird die ganze Masse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem alles unverändert gebliebene Diphenyl übergegangen ist, steigt das Thermometer schnell bis über 360°. Alsdann destillirt der neue Kohlenwasserstoff über, derselbe wird in Benzol gelöst und diese Lösung an der Luft freiwillig verdunsten gelassen. Aus der Lösung scheiden sich kleine, farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle ab, die laut der krystallographischen Untersuchung, die Hr. Dr. C. Hintze hier, die Güte hatte vorzunehmen, dem monoklinischen Systeme angehören.

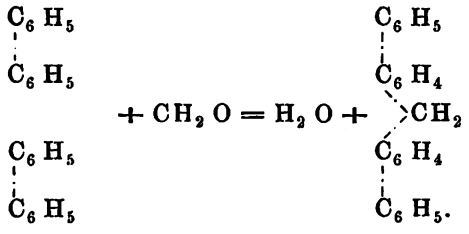
	Berechnet.	Gefunden.
C	93.75	94.00
H	6.25	6.34.

Digitized by Google

Das Diphenylphénylmethan ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer löslich in absolut. Alkohol.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich unter Bildung einer Sulfosäure mit prachtvoll blauer Farbe, die einen Stich in's Grüne zeigt, auf; durch Zusatz von Wasser entfärbt sich die Lösung. Rauchende Salpetersäure löst es ebenfalls schon in der Kälte auf. Giebt mit Pikrinsäure keine charakteristische Verbindung. Schmelzpunkt 162° (uncorr.).

Das Diphenylphenylmethan bildet sich nach folgender Gleichung:



Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gekocht, liefert das Diphenylphenylmethan das:

Diphenylphenylketon $C_{25}H_{18}O$.

Dasselbe zeigt, im Gegensatze zu den bis jetzt bekannten Ketonen, ein äusserst geringes Krystallisationsvermögen scheidet sich aus den Lösungen meist in körnigen Aggregaten aus, nur ein einziges Mal wurde beim Umkrystallisiren aus Aceton die Bildung von kleinen, büschelförmig gruppirten Nädelchen beobachtet.

	Berechnet.	Gefunden.
C	89.82	90.08
H	5.39	5.42.

Das Diphenylphenylketon oder Diphenylbenzophenon ist unlöslich in Wasser, in Benzol leicht, in Aceton und Eisessig schwerer, in Alkohol und Aether schwer löslich.

Es schmilzt bei 226° (uncorr.).

Behandelt man dasselbe mit Natriumamalgam, so erhält man das:

Diphenylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O$.

Dasselbe ist in Alkohol und Benzol ausserordentlich leicht löslich.

Aus seinen Lösungen krystallisirt es in schönen, weissen Nädelchen, die bei 151° (uncorr.) schmelzen.

Digitized by Google

III.

348. Adolf Baeyer: Aldehyd und Benzol.

In einer früheren Mittheilung [1]) habe ich angegeben, dass Aldehyd bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nicht wie das Chloral auf Benzol einwirkt, weil vollständige Verharzung eintritt. Vermittelst einer kleinen Abänderung der Bedingungen gelingt es jedoch diese Harzbildung bis auf einen gewissen Grad einzuschränken und direct aus dem Aldehyd Diphenyläthan zu erzeugen, grade wie aus dem Chloral Diphenyltrichloräthan gebildet wird:

$$CH_3 . CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3 . CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Zu diesem Zwecke setzt man 1 bis 1½ Theile Paraldehyd tropfenweise und unter Umschütteln zu 100 Theilen stark abgekühlter, concentrirter Schwefelsäure und fügt dann etwas mehr Benzol hinzu als der Theorie entspricht. Man schüttelt die Flüssigkeit öfters um, lässt mehrere Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser und erhält so eine schmierige, dunkel gefärbte Masse, aus der man durch Extraction mit Aether und Destillation, Behandeln mit Natrium, die gebildeten Kohlenwasserstoffe abscheidet. Bei der fractionirten Destillation geht bei 268—270° ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, der die Zusammensetzung des Diphenyläthans $C_{14}H_{14}$ besitzt und sich im Wesentlichen wie das von Goldschmiedt aus Diphenyltrichloräthan dargestellte verhält. Es giebt nämlich bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Benzophenon und beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, unter starker Verkohlung, einen flüssigen Kohlenwasserstoff, in dem sich Spuren von Stilben nachweisen liessen. Dagegen erstarrte es nicht in einer Kältemischung, vielleicht in Folge einer geringen Verunreinigung.

Radziszewski [2]) hat inzwischen aus dem Phenylbromäthyl durch Behandeln mit Benzol und Zinkstaub ebenfalls Diphenyläthan erhalten und nähere Angaben über die physikalischen Eigenschaften desselben in Aussicht gestellt. Ich habe mich deshalb mit diesem Gegenstand nicht weiter beschäftigt.

Bringt man concentrirte Milchsäure mit Benzol und Schwefelsäuremonohydrat zusammen, so erhält man auf Wasserzusatz ein Oel, das genau wie Diphenyläthan riecht. Die Menge war zu gering, um eine genauere Untersuchung damit vorzunehmen, indessen ist es kaum zweifelhaft, dass dieser Körper wirklich Diphenyläthan ist, da Milchsäure bekanntlich von Schwefelsäure zum Theil nach folgender Gleichung zersetzt wird:

$$C_3H_6O_3 = C_2H_4O + CO + H_2O.$$

[1]) Diese Ber. VI, 223.
[2]) Diese Ber. VII, 140.

Digitized by Google

IV.

349. Otto Fischer: Einwirkung von Chloral und Aldehyd auf Toluol.

Hr. Kerl stellte zuerst im hiesigen Labaratorium das Dimethylphenyltrichloräthan sowie auch das Dimethylphenyldichloräthylen dar und analysirte diese Körper. Als derselbe darauf das Studium der Chemie verliess, wurde mir durch Hrn. Prof. Baeyer die weitere Untersuchung dieser Körper übertragen. Ich folge daher bei der Beschreibung der Darstellung dieser Substanzen im wesentlichen den Angaben des Hrn. Kerl.

Dimethylphenyltrichloräthan.

Setzt man zu einem Gemisch von 1 Mol. Chloral und 2 Mol. Toluol (ein Ueberschuss von Toluol ist für die Ausbeute noch günstiger) concentrirte Schwefelsäure hinzu, indem man lebhaft umrührt, so tritt bald eine ziemlich starke Erwärmung ein und die Masse färbt sich dunkelrothbraun. Man setzt dann unter Abkühlen so lange Schwefelsäure zu, bis die Masse breiig wird. Nach einigem Stehen wird die ganze Masse fest. Die Reaction ist bald vollendet. Man giesst das Produkt in viel Wasser und kocht es mit heissem Wasser mehrere Male aus, bis alles Chloral entfernt, löst in Alkohol, oder in Aether-Alkohol, entfärbt durch Thierkohle und erhält so die reine Verbindung in sehr schönen Krystallen. Die Analyse ergab folgende Zahlen: 0.4287 Gr. mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0.1938 H_2O und 0.2633 C, ferner gaben 0.367 Gr. 0.165 H_2O und 0.824 CO_2 = 0.0183 H und 0.2247 C, endlich gaben 0.336 Gr. 0.4626 Ag Cl = 0.1142 Cl. Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{16}H_{15}Cl_3$.

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	61.3	61.4	61.2
H_{15}	4.8	5.0	5.0
Cl_3	33.9	34.0	
	100.0	100.4.	

Die Reaction ist daher folgende:

$$2\,C_6H_5CH_3 + C_2HCl_3O + \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CCl_3 + H_2O.$$

Das Dimethylphenyltrichloräthan schmilzt bei 89°; es löst sich in etwa 2 Theilen Aether und 40 Theilen Alkohol. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt es sich.

Dimethylphenyldichloräthylen.

Das Dimethylphenyltrichloräthan giebt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sehr leicht HCl ab und es entsteht ein Körper von

Digitized by Google

der Zusammensetzung $C_{16} H_{14} Cl_2$, der sich beim Erkalten in langen Nadeln, die äusserst glänzend sind, abscheidet.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_{16}	69.36	69.06	69.13
H_{14}	5.06	5.28	5.26
Cl_2	25.58	25.9	25.8.

Der Körper schmilzt bei 92°, löst sich in 2 Theilen Aether und etwa 35 Theilen Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt er sich.

Natriumamalgam, sowie Zinkstaub und Salzsäure reduciren beide Körper. Doch konnte daraus bis jetzt noch kein ganz chlorfreier Körper erhalten werden, obschon dieselben bereits 4 Monate mit Natriumamalgam behandelt wurden.

Dinitrodimethylphenyltrichloräthan: $C_{16} H_{13} (NO_2)_2 Cl_3$.

Dieser Körper entsteht beim Behandeln der Trichloräthan-Verbindung mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade bis alles gelöst ist. Er krystallisirt in schwach gelblich gefärten, kurz prismatischen, aber sehr glänzenden Kryställchen, die bei 121—122° schmelzen.

Dibromdimethylphenyltrichloräthan: $C_{16} H_{13} Br_2 Cl_3$.

Diesen Körper erhielt ich beim Behandeln von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Ditolyltrichloräthan mit 2 Br_2. Es entweichen bald Bromwasserstoffdämpfe und die Einwirkung ist nach einigen Tagen beendet. Dampft man den Schwefelkohlenstoff ab, und behandelt nun mit etwas Petroleum-Aether, so erhält man ein schön weisses Pulver, das aus Alkohol in schön glänzenden, irisirenden Blättchen krystallisirt. Er schmilzt bei 148°. Mit Kalilauge behandelt, spaltet er ein Molekül HCl ab.

Auch das Dimethylphenyldichloräthylen giebt eine gut krystallisirende Nitroverbindung.

Interessant war es, das Verhalten des Dimethylphenyltrichloräthans gegen Oxydationsmittel zu erfahren.

Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan.

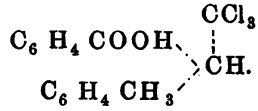
Wenn man dasselbe mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure längere Zeit kocht, und zwar gehören dazu 5—6 Tage, so scheidet sich eine feste Masse aus, welche man abfiltrirt, mit kohlensaurem Ammoniak auskocht und mit Salzsäure fällt. Man erhält so eine Säure, die aus Eisessig und Alkohol in tafelförmigen Kryställchen sich abscheidet. Die Säure wurde aus dem mehrmals umkrystallisirten Natriumsalz abgeschieden und zeigte endlich einen constanten Schmelzpunkt bei 173 bis 174°.

Digitized by Google

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	55.89	55.77
H_{13}	3.78	3.69
O_2	9.32	
Cl_3	31.00	30.82
	100.00.	

Es wird also hierbei folgende Verbindung erhalten:



Man hüte sich, zum Auskochen des Oxydationsgemisches stärkere Alkalien anzuwenden, da sich leicht Salzsäure abspaltet und man ein Gemisch von $C_{16}H_{13}O_2Cl_3$ und $C_{13}H_{12}O_2Cl_2$ erhält, welche Verbindungen sich kaum durch Krystallisation trennen lassen.

Behandelt man diese Säure mehrere Monate mit Natriumamalgam so geht Chlor heraus und man bekommt eine der gechlorten ähnliche Säure, die jedoch noch nicht analysirt wurde.

Die bei der Oxydation des Ditolyltrichloräthans entstehende Monocarbonsäure bildet schön krystallisirende Alkalisalze. Das Barytsalz, sowie Kalk- und Magnesia-Salz sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

Dimethylphenyläthan $CH_3.CH.(C_6H_4.CH_3)_2$.

Trägt man in gut abgekühlte Schwefelsäure vorsichtig und unter lebhaften Schütteln so viel Paraldehyd ein, dass die Schwefelsäure davon 1 — 1½ pCt. enthält und fügt dann allmälig auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Toluol zu, so färbt sich die Masse bald rothbraun. Man verhindere dabei jegliche Erwärmung durch Abkühlen mit Eis; darauf giesst man die gut geschüttelte Masse, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in viel Wasser, wobei die Farbe in schmutziges Grün übergeht und sich auf der Oberfläche ein schweres Oel abscheidet, welches man nach vollständigem Absetzen abhebt und mit Aether schüttelt. Nebenbei tritt immer eine ziemlich bedeutende Quantität Harz auf, welches man ebenfalls mit Aether schüttelt. Destillirt man nun von der ätherischen Lösung den Aether ab und unterwirft man den Rückstand der fractionirten Destillation, so geht ein, bei 295 bis 298° constant siedender, in reinem Zustande fast wasserheller Kohlenwasserstoff über, den man vermittelst metallischen Natriums trocknet und so leicht rein erhält. Die Analyse führte zur Formel $C_{16}H_{18}$.

	Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	91.43 pCt.	91.63 pCt.
H_{18}	8.57 -	8.50 -

Digitized by Google

Die Reaction ist also folgende:

$$2\,C_7H_8 + C_2H_4O = \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_3 + H_2O.$$

Man kann sich in dieser Weise das Dimethylphenyläthan in beliebig grossen Quantitäten verschaffen, da die Ausbeute etwa der Menge des angewandten Aldehyds entspricht oder 30—40 pCt. im Ganzen beträgt. Von 300 Gr. Aldehyd und 600—650 Gr. Toluol erhielt ich über 300 Gr. vom reinen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist ein angenehm aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, welches selbst bei —20° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Neben dieser Reaction verläuft noch eine weitergehende Condensation, indem man nämlich aus dem über 300° siedenden Destillate noch einen Kohlenwasserstoff abscheiden kann, der gegen 350—360° siedet und eine nicht unangenehm riechende, schwere Flüssigkeit ist. Die Analyse dieses mehrmals fractionirten Kohlenwasserstoffs ergab folgende Zahlen:

C = 91.5 pCt.
H = 8.9 -

so dass möglicherweise folgende Reaction verläuft:

$$3\,C_7H_8 + 2\,C_2H_4O = C_{25}H_{28} + 2\,H_2O$$

für $C_{25}H_{28}$ berechnen sich folgende Zahlen:

C_{25} 91.45
H_{28} 8.54.

Diese nebenbei verlaufende Reaction tritt aber gegen die Haupt-Reaction so weit, was Ausbeute anbetrifft, zurück, dass sie durchaus nicht die elegante Synthese des Dimethylphenyläthans beeinträchtigen kann. Ich erhielt nämlich auf 400 Gr. von diesem Körper nur etwa 25 Gr. des höhersiedenden Kohlenwasserstoffs. Letzterer lieferte bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine Säure, deren Barytsalz ziemlich gut krystallisirt und möglicherweise über die Constitution des Kohlenwasserstoffs Aufklärung giebt.

Das Dimethylphenyläthan liefert mit rauchender Salpetersäure in der Kälte eine sehr hübsche Nitroverbindung, die äusserst glänzende, wenn auch kleine Krystalle bildet.

Mit Brom behandelt entweichen Ströme von Bromwasserstoff; es konnte jedoch noch keine krystallisirende Bromverbindung erhalten werden.

Verhalten des Dimethylphenyläthans gegen Oxydationsmittel.

Oxydirt man diesen Kohlenwasserstoff mit chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure 4—5 Tage lang, so scheidet sich eine feste Säure ab, die man abfiltrirt, mit Natronlauge auskocht, und mit Salz-

Digitized by Google

säure fällt. Ihre Salze, namentlich das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz krystallisiren in langen, dicken Nadeln. Nach mehrmaligem Abscheiden aus dem oft umkrystallisirten Kalisalz, wurde eine bei 222° constant schmelzende Säure erhalten.

Zieht man das Oxydationsgemisch mit Alkohol oder Aether aus, so krystallisiren daraus grosse Prismen, die man durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhält. Der Körper schmilzt bei 94° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

$$C = 85.56 \text{ pCt.}$$
$$H = 6.73 \text{ -}$$

Diese Werthe stimmen genau mit den Zahlen die Hr. Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethan für das Dimethylphenylketon gefunden hat. In der That zeigte der Körper dieselben Eigenschaften wie das von Weiler dargestellte Keton.

Bei der Oxydation wird also die CH_3-Gruppe, welche vom Aldehyd herrührt, als CO_2 abgespalten, ähnlich wie Aethylbenzol-Benzoësäure liefert.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_3 \\ C_6H_5CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} + 2O_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\!\!>\!CO + H_2O.$$

Die Substanz bildet grosse rhombische Prismen und ist in Alkohol, Aether, Holzgeist ziemlich leicht löslich.

Das Auftreten dieses Ketons machte es wahrscheinlich, dass auch die von mir bei der Oxydation des Dimethylphenyläthans dargestellte Säure identisch sei mit der von Weiler bei der Oxydation des Dimethylphenylmethans gefundenen Monocarbonsäure von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4COOH \\ C_6H_5CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO. \quad \text{(Toluylbenzoësäure.)}$$

In der That bestätigte sich diese Annahme vollständig, indem die Säure sowohl durch Analyse, als Schmelzpunkt, als sonstige Eigenschaften mit der von Weiler erhaltenen Säure identisch sich erwies.

Methylanthracen.

Beim Durchleiten der Dämpfe des Dimethylphenyläthans durch eine mit Bimstein gefüllte glühende Röhre, erhält man einen festen Kohlenwasserstoff, den man entweder durch Umkrystallisiren oder durch Sublimation reinigen kann. Derselbe sublimirt in farblosen, jedoch häufig schwach gelb gefärbten Blättchen, die denen des Anthracens nicht unähnlich sind, löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether, schwer in Eisessig und krystallisirt aus diesen in zusammengehäuften Blättern.

Mit Pikrinsäure in Benzollösung heiss zusammengebracht, bildet

Digitized by Google

er eine in grossen, oft zollangen, rubinrothen Nadeln krystallisirende Verbindung von schönem Glanze.

Der Körper schmilzt bei 200°, sublimirt aber schon über 100°.

Die Analyse des Körpers führte zur Formel $C_{15} H_{12}$ und durch folgende Thatsachen glaube ich bewiesen zu haben, dass man es hier mit dem nächsten Homologen des gewöhnlichen Anthracens zu thun hat.

Oxydirt man den Kohlenwasserstoff mit Chromsäure und Eisessig, indem man ihn circa ½ Stunde lang damit kocht, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser, oder auch schon von selbst, ein gelber Körper ab, der in Eisessig schwer löslich ist, in langen, gelben Nadeln sublimirt und bei 283—284° schmilzt. Die Analyse ergab, dass man es hier mit einer Anthrachinoncarbonsäure von der Formel:

$$C_{14} H_7 (COOH) O_2$$

zu thun habe, welche Verbindung auch kurz vorher von Hrn. Weiler beim Durchleiten des Dimethylphenylmethans durch eine glühende Röhre und Oxydation des dabei entstehenden Kohlenwasserstoffs erhalten wurde, und wodurch daher die Identität des von Weiler und mir erhaltenen Kohlenwasserstoffs $C_{15} H_{12}$ constatirt ist.

Da Hr. Weiler in Folge der viel leichteren Zugänglichkeit des von mir dargestellten Dimethylphenylaethans, auf die weitere Ausführung und Ausarbeitung des Kohlenwasserstoffs $C_{15} H_{12}$ verzichtete, so bin ich augenblichlich mit diesem, nach mehr wie einer Richtung hin interessanten Körper beschäftigt.

Ich kann darüber vorläufig nur Folgendes berichten.

Beim Schmelzen mit Aetzkali giebt die Antrachinonmonocarbonsäure dem gewöhnlichen Anthrachinon ähnliche Farbenerscheinungen. Bei 180—200° wird die Schmelze blauviolett, welche Farbe bald in rothviolett, später in roth übergeht.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, dass man es hierbei mit einem Anthracenabkömmling zu thun habe, wurde die Antrachinonmonocarbonsäure mit Natronkalk in einer Röhre auf eine Temperatur von 280—300° erhitzt. Die Masse färbte sich violett und in den vorderen Theil der Röhre sublimirten gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Sublimiren den constanten Schmelzpunkt 272—273° zeigten. Ich glaube daher, diese Nadeln für Antrachinon halten zu dürfen. Es findet also hierbei folgender Vorgang statt:

$$C_{14} H_7 (COOH) O_2 + CaO = CaCO_3 + C_{14} H_8 O_2.$$

Dibrommethylanthracen $C_{15} H_{10} Br_2$.

Behandelt man das Methylanthracen in Schwefelkohlenstofflösung mit 2 Mol. Br, so entweichen Ströme von Bromwasserstoff und man erhält nach beendigter Reaction und Abdampfen des CS_2, eine Bromverbindung, welche aus Chloroform, Eisessig u. s. w. in goldgelben,

Digitized by Google

schönen Nadeln krystallisirt, die in grossen dünnen Nadeln sublimiren und bei 156° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel: $C_{15} H_{10} Br_2$.

V.

350. Emil Jäger: Ueber eine Verbindung von Chloral mit Thymol.

Das Studium der Einwirkung der Aldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe hat ergeben, dass dabei der Sauerstoff des Aldehydes durch zwei Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird.

Da nun die Phenole sich gegen die Aldehyde ganz ähnlich verhalten, war anzunehmen, dass diese Reactionen nach ebenso einfachen Gesetzen verlaufen könnten. Die Verbindungen aus dieser Klasse, die Baeyer beschrieben hat[1]), wie Pyrogallussäure mit Bittermandelöl, salicyliger Säure, Formaldehyd u. s. w., gehören aber einer complicirteren Reihe an. Ich habe deshalb eine Untersuchung des Thymols in dieser Richtung unternommen, weil zu erwarten war, dass dieser Körper, der so gut krystallisirende Derivate liefert und durch sein einfaches Verhalten ausgezeichnet ist, verhältnissmässig leicht zu dem gesteckten Ziele führen würde.

Dithymyltrichloräthan $C_{22} H_{27} Cl_3 O_2$.

Löst man in einem Molekül Chloral zwei Moleküle Thymol auf, und bringt dann, unter guter Abkühlung und Umrühren, etwa die 4 bis 5fache Menge concentrirter Schwefelsäure, die mit einem Drittel ihres Volums Eisessig verdünnt ist, nach und nach hinzu, so scheidet sich allmälig eine weisse, harzartige Masse ab, die in Wasser gebracht, bald fest und körnig wird. Das gut ausgewaschene Produkt kocht man mit Wasser, nöthigenfalls unter Anwendung von überhitztem Wasserdampf, so lange aus, bis kein Geruch nach Thymol mehr vorhanden ist, krystallisirt einige Male aus Alkohol um und erhält so einen, in ziemlich grossen monoklinen Spiessen mit 1 Molekül Alkohol krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung $C_{22} H_{27} Cl_3 O_2$ + 1 Mol. Alkohol ist. Die Analyse gab:

C = 61.43 pCt.; H = 6.24 pCt.; Cl = 24.91 pCt.

Die Theorie verlangt:

C = 61.44; H = 6.28; Cl = 24.80.

Die Umsetzung fand unter Wasseraustritt nach folgender Gleichung statt:

$$C_2 Cl_3 OH + 2 C_{10} H_{13} . OH = CCl_3 . CH\begin{matrix} C_{10} H_{12} OH \\ C_{10} H_{12} . OH \end{matrix} + C_2 H_5 . OH.$$

[1]) Diese Berichte V, SS. 25, 280 und 1094.

Digitized by Google

Die Reaction ist also gerade wie beim Benzol und Chloral verlaufen.

Das entstandene Dithymyltrichoräthan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Holzgeist, unlöslich in Wasser. Mit Salpetersäure giebt es eine krystallisirende Nitroverbindung, die sehr schwer zu reinigen ist, und mit deren Darstellung ich noch beschäftigt bin. In dünner Kalilauge ist das Dithymyltrichloräthan in der Kälte nicht löslich, in der Wärme und in concentrirter wird es unter Schwärzung zersetzt. Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid geben beim Erhitzen damit wohlcharakterisirte Verbindungen, deren Analysen zeigten, dass 2 Säurereste 2 leicht disponibele Wasserstoffatome vertreten hatten, die Bindung mit dem Fettkörper also im Benzolringe und nicht in der OH-Gruppe stattgefunden. hatte.

Beim Kochen des in Alkohol gelösten Dithymyltrichloräthan mit Zinkstaub wird das Chlor ganz aus demselben herausgenommen, und man erhält, wenn man den Alkohol abdestillirt und den dickflüssigen Rückstand in Wasser giesst, eine weisse, klebrige, jedoch bald fest werdende Masse, die sich an der Luft und am Licht sehr leicht röthet. Mit sehr kaltem Eisessig gewaschen, bleibt ein weisser Rückstand, der einige Male im Vacuum umkrystallisirt, in kleinen Würfeln erhalten wurde. Eine Analyse ergab annähernd die für Dithymyläthan + 1 Mol. Essigsäure passenden Zahlen. Bei 138°—140° längere Zeit und vorsichtig getrocknet, ging alle Essigsäure fort, und die Verbrennung ergab C = 80.73 pCt. und H = 9.33 pCt., während die Theorie C = 80.98 und H = 9.20 verlangt. — Es sind demnach alle 3 Chloratome durch 3 Wasserstoffatome ersetzt worden.

Die Darstellung und Analyse der Acetylverbindung ergab, dass die beiden OH-Gruppen noch intact in dem Körper vorhanden waren.

Aus den Mutterlaugen der Krystallisationen, besonders aber aus der Essigsäure, mit der das Rohprodukt gewaschen war, wurde durch sehr langes, fractionirtes Umkrystallisiren ein zweites chlorfreies Produkt isolirt, das gegen Licht sehr unbeständig war. Eine Analyse der aus Eisessig erhaltenen, bei 140° getrockneten Krystalle ergab für C = 81.32 pCt. und H = 8.87 pCt. Die Formel $C_{22}H_{28}O_2$ verlangt C = 81.48 pCt. und H = 8.64 pCt. — Eine Acetylverbindung zeigte bei der Verbrennung ebenfalls, dass der Körper 2 Atome Wasserstoff weniger enthielt, als der vorher erwähnte.

Durch die Behandlung mit Zinkstaub sind demnach ebenfalls die 3 Chloratome herausgenommen, jedoch statt 3 nur 1 Atom Wasserstoff dafür eingetreten, so dass zwischen den beiden Kohlenstoffatomen des Aldehydrestes eine doppelte Bindung statthaben muss. Die Constitution ist demnach wohl folgende:

$$CH_2 = C\begin{matrix} C_{10}H_{12}.OH \\ C_{10}H_{12}.OH. \end{matrix}$$

Digitized by Google

Versuche, diese doppelte Bindung durch Brom oder ähnliche Körper zu zersprengen führten zu negativen Resultaten, da bei der ungemein grossen Oxydationsfähigkeit dieses Körpers, die sich bildenden Produkte sofort verharzten, so dass keine wohl charakterisirte Verbindung erhalten werden konnte.

Oxydirt man das Gemisch der beiden chlorfreien Körper, wie man es beim Behandeln mit Zinkstaub erhält, mit Ferridcyankalium in neutraler Lösung (bei Gegenwart von Alkalien verharzt Alles), so scheiden sich unter Blausäure-Entwickelung aus dem verdünnten Alkohol nach einiger Zeit, oder schneller beim Erwärmen, eine Menge sehr feiner, stark glänzender, grüner Nädelchen ab, die in ganz dünner Schicht das Licht roth durchlassen.

Durch längeres Auskochen mit Wasser werden alle Verunreinigungen von unorganischen Körpern entfernt, und die Kryställchen verbrennen dann ohne Rückstand auf dem Platinbleche. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich, blos aus siedendem Aceton lassen sie sich, aber auch nur mit grossen Verlusten, umkrystallisiren.

Beim langen Kochen mit Alkohol oder Essigsäureanhydrid lösen sie sich zuletzt farblos auf, und aus den Lösungen scheidet sich beim Verdunsten ein mit Krystallen durchsetztes Harz ab; offenbar die entsprechende Alkohol- resp. Acetylverbindung. Leider konnten diese Körper noch nicht im analysirbaren Zustande erhalten werden, da das Harz hartnäckig anhaftet, und ausserdem aus der Alkoholverbindung an der Luft die ursprüngliche Substanz regenerirt wird.

Die Analysen der grünen Krystalle ergaben im Mittel C = 79.61 und H = 8.73, Zahlen, die mit der Formel $C_{44}H_{56}O_5$, die für C = 79.52 und H = 8.44 verlangt, ziemlich gut übereinstimmen. Mit einer gewissen Sicherheit kann man daher annehmen, dass dieselben ein intermediares Oxydationsprodukt sind, wie das Chinhydron etwa, mit dem sie auch die auffallende Farbenerscheinung gemein haben. Welche Constitution ihnen jedoch zukommt, und ob sie sich vom Aethan- oder Aethylenkörper ableiten, muss einstweilen noch dahingestellt bleiben.

Aus der, von den grünen Krystallen abfiltrirten, ursprünglichen Lösung, scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der ausgewaschen und in Alkohol gelöst schöne, weisse, 6seitige Tafeln absetzt. Dieselben geben mit Essigsäure gewaschen und nochmals umkrystallisirt bei der Analyse im Mittel 77.50 pCt. für C und 8.91 pCt. für H. Diese Zahlen stimmen leidlich für die Formel $C_{22}H_{30}O_3$, die C = 77.20 pCt. und H = 8.77 fordert, doch liegen sie auch wieder so nahe an der Formel $C_{22}H_{28}O_3$ die für C = 77.65 pCt. und für H = 8.24 pCt. verlangt, dass sie allenfalls auch darauf bezogen werden können, umsomehr da die Acetylverbindung bessere Ziffern für $C_{22}H_{28}O_3$ giebt.

Digitized by Google

Nach alledem scheinen die beiden Oxydationsprodukte, wie auch nicht anders zu erwarten, Gemische zu sein, deren Trennung so schwierig ist, dass bis jetzt noch kein genügendes Resultat erzielt werden konnte, umsomehr da alle Operationen mit verhältnissmässig nur sehr geringen Mengen ausgeführt werden mussten.

Aus demselben Grunde, und besonders wegen der damit verbundenen grossen Verluste, konnte auch eine Trennung der Rohprodukte einstweilen noch nicht ausgeführt werden.

Zu dieser vorläufigen Mittheilung hoffe ich, die noch fehlenden Resultate binnen Kurzem noch hinzufügen zu können. —

VI.

351. Edm. ter Meer: Ueber die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden.

Dimethoxylphenylmethan.

Versuche die Verbindung von Phenol mit Methylal auf directem Wege zu erhalten, haben bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt; stets entstanden harzartige, nicht krystallisrende, nicht destillirbare Produkte, und ich versuchte in Folge dessen, zunächst die Verbindung von Anisol und Methylal zu erhalten, welche aller Voraussetzung nach der Destillation unterworfen werden konnte.

2 bis 3 Moleküle Anisol (60 Grm.) und 1 Molekül Methylal (15 Grm.) wurden mit etwa 280 Grm. Eisessig verdünnt, und hierzu eine abgekühlte Mischung von 2 Molekülen concentrirter Schwefelsäure (36 Grm.) und derselben Quantität Eisessig wie vorher (280 Grm.) hinzugegossen. Die Anfangs farblose Flüssigkeit erwärmt sich etwas, färbt sich bald röthlich und wird schliesslich schön blau-violett. Nach etwa 24stündigem Stehen wird mit Natronlauge neutralisirt, und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine dicke braune Masse, welche der fractionirten Destillation unterworfen wird. Bis 200° gehen Aether, Methylalkohol, Methylal, Anisol und Phenol über; alsdann steigt das Thermometer rasch bis 360°; man wechselt die Vorlage und destillirt ohne Thermometer weiter. Es geht ein farbloses Oel über, das gegen Ende der Destillation mehr und mehr durch Verunreinigungen gelblich gefärbt ist und dann gesondert aufgefangen werden kann. Durch starkes Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt das Destillat zu Krystallen, die mit einem Oel durchtränkt sind, welches jedoch bei weiterer Reinigung wieder Krystalle liefert. Das Gesammtdestillat wird in wenig Alkohol gelöst, gut abgekühlt und durch einen Krystall zum Krystallisiren gebracht.

Der reine Körper führte zur Formel: $C_{15}H_{16}O_2$.

Dimethoxylphenylmethan: $CH_2\begin{cases}C_6H_4.O.CH_3\\C_6H_4.O.CH_3\end{cases}$,

Digitized by Google

ber. H = 7.01 pCt.; gef. H = 7.11 pCt. und = 7.05 pCt.,
ber. C = 78.94 pCt.; gef. C = 78.59 pCt. und = 78.73 pCt.

Die Bildung erfolgt also nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5O.CH_3 + CH_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} = CH_2\begin{cases}C_6H_4.O.CH_3\\C_6H_4.O.CH_3\end{cases} + 2\,CH_3.OH.$$

Das Dimethoxylphenylmethan bildet kleine, fettglänzende, rhombische, weisse Blättchen, die beim Krystallisiren prächtig irisiren. Schmelzpunkt 52°; Siedepunkt liegt bei dem des Quecksilbers. In heissem Alkohol ist es in jedem Verhältniss, in kaltem Alkohol, in Eisessig, Aether, Benzol leicht löslich; unlöslich in Wasser. Bildet leicht übersättigte Lösungen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit schön rother Farbe, zumal bei gelindem Erwärmen auf, Wasser fällt alsdann die Substanz nicht mehr. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und giebt Nitroprodukte.

Vorläufig angestellte Versuche, die CH_3-Gruppen durch Jodwasserstoffsäure zu eliminiren und durch H zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Dioxyphenyltrichloraethan.

In Folge der Arbeit von Jäger im hiesigen Laboratorium über Thymol und Chloral [1]) versuchte ich auf ähnlichem Wege eine wohl charakterisirte Verbindung von Choral und Phenol zu erhalten.

2 Moleküle Phenol, geschmolzen, und 1 Molekül Chloral werden zusammengegossen und mit Eiswasser gut abgekühlt. Hierzu giebt man etwa das nämliche Volum von einem gut abgekühlten Gemisch von 3 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Raumtheil Eisessig, nimmt das Gemisch aus dem Eiswasser heraus und giesst, so bald Erwärmung, starke Röthung und heftige Reaction eintritt sofort das Gemisch unter Umrühren in viel kaltes Wasser. Es scheidet sich auf dem Boden eine zähe, roth oder violett gefärbte Masse aus, die durch Waschen und nach längerem Stehn in Wasser (oft mehrere Tage) fest, flockig, körnig und zuweilen krystallinisch wird. Auf dem Wasserbad wird sie mehrere Tage lang mit Wasser digerirt, und dieses häufig erneuert, bis der Phenolgeruch verschwunden. Die bröckliche, rothe Masse wird getrocknet, gepulvert, in Benzol-Alkohol gelöst und umkrystallisirt, und die ausgeschiedenen kleinen Krystalle mit kaltem Benzol gewaschen.

Die Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_{11}Cl_3O_2$.

Dioxyphenyltrichloraethan: $CCl_3\cdots CH\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$,

ber. H = 3.46 pCt.; C = 52.91 pCt.; Cl = 33.54 pCt.,
gef. H = 3.64 pCt.; C = 52.90 pCt.; Cl = 33.39 pCt.

[1]) Diese Ber. VII, S. 1197.

Digitized by Google

Die Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.OH + CCl_3.CHO = CCl_3.CH\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases} + H_2O.$$

Das Dioxyphenyltrichloräthan bildet kleine, weisse Krystalle; es schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heissem Benzol und Toluol, schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol. Ueberschüssige, siedende alkoholische Kalilauge löst es mit rother Farbe unter Abscheidung von Chlorkalium; Säuren scheiden aus dieser Lösung ein rothes, schmieriges Produkt aus. Schwefelsäure zersetzt das Dioxyphenyltrichloraethan in der Wärme. Trägt man dasselbe in rauchende Salpetersäure ein, so findet heftige Einwirkung statt, es bilden sich verschiedene Nitrokörper, die aus Eisessig gut krystallisiren. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Durch längeres Kochen von 1 Molekül $C_{14}H_{11}Cl_3O_2$ mit etwa 5 Molekülen Essigsäure-Anhydrid am aufsteigenden Kühler bildet sich die Diacetylverbindung. Man übergiesst die entstehende Lösung in einer Schale mit Alkohol, dampft dieselbe auf dem Wasserbade ein, wiederholt diese Operation, bis sämmtliche Essigsäure entfernt, und löst den Rückstand in wenig Alkohol. Beim Erkalten scheiden sich radial gruppirte, kleine Nadeln aus, deren Verbrennung die Formel

$C_{18}H_{15}Cl_3O_4$ Diacetyl-Dioxyphenyltrichloräthan

$$CCl_3 - CH\begin{cases}C_6H_4.O.C_2H_3O\\C_6H_4.O.C_2H_3O\end{cases}$$

ergab.

ber. H = 3.74 pCt.; C = 53.80 pCt.,
gef. H = 3.79 pCt.; C = 54.02 pCt.

Schmelzpunkt der Verbindung: 138°.

Dioxyphenyläthylen.

Dioxyphenyltrichloräthan wird in Alkohol gelöst, nach und nach Zinkstaub eingetragen und am aufsteigenden Kühler gekocht, bis die aus der Lösung durch Wasser ausgefällte organische Substanz kein Chlor mehr enthält. Gewöhnlich ist dieses nach 24stündigem Sieden erreicht. Alsdann wird vom Zink abfiltrirt, und dieses solange mit siedendem Alkohol ausgelaugt, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr entsteht. Der Alkohol wird zum grossen Theil abdestillirt, und das braune Produkt in Wasser gegossen. Es fällt meist ein flockiger Niederschlag, (zuweilen ein schmieriges Produkt, das jedoch bald fest wird) aus, der abfiltrirt, gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt wird. In reinem Zustand bildet der Körper kleine, weisse Krystalle, die zur Formel $C_{14}H_{12}O_2$, Dioxyphenyläthylen:

$$CH_2 = C\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$$

führen.

Digitized by Google

ber. H = 5.66 pCt.; C = 79.24 pCt.,
gef. H = 5.66 pCt.; C = 79.22 pCt.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt, unter theilweiser Zersetzung, bei 280°. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in Schwefelkohlenstoff. Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte und hinterlässt beim Eindampfen Krystalle der Kaliverbindung.

Kocht man 1 Theil Dioxyphenyläthylen mit 4 Theilen Essigsäure-Anhydrid, so scheiden sich Krystalle der Acetylverbindung aus. Durch Behandeln mit Alkohol und Umkrystallisren aus viel Alkohol wurden sie gereinigt, und ergaben bei der Verbrennung die Formel $C_{18}H_{16}O_4$, Diacetyl-Dioxyphenyläthylen:

$$CH_2 = C \begin{cases} C_6H_4.O.C_2H_3O \\ C_6H_4.O.C_2H_3O \end{cases}$$

ber. H = 5.40 pCt.; C = 72.97 pCt.,
gef. H = 5.37 pCt.; C = 72.70 pCt.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Aceton; fast unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Schmelzpunkt 213°.

Chlor-, Brom-, Nitro-, Sulfo-Derivate liegen zur näheren Untersuchung vor. Die Oxydation hat bis jetzt wenig ergeben, da die Reactionen meistens zu weit gehn.

Ich werde die angeführten Körper und deren Derivate näher untersuchen, sowie andere charakterisirte Verbindungen von Phenolen und Aldehyden zu erhalten suchen und später darüber berichten.

VII.

352. W. Hemilian: Synthese des Triphenylmethans und des Methylphenyl-Diphenylmethans.

Bei der Einwirkung Wasser entziehender Substanzen auf ein Gemisch von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einigen anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen treten, wie es zuerst Baeyer beobachtete, die Elemente des Wassers zugleich aus beiden angewandten Ingredienzen aus, während die resultirenden Reste sich zu einem complicirten Molekül vereinigen. So wird, nach Baeyer, an den Aldehyden der Fettreihe bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemisch derselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ein Sauerstoffatom durch zwei einwerthige aromatische Reste ersetzt. Andererseits tauschen aromatische Hydroxyl-haltige Körper bei dieser Reaction ihre OH-Gruppe gegen einen Benzolrest aus. So liefern aromatische Säuren, nach Merz, mit P_2O_5 und Kohlenwasserstoffen erwärmt, Ketone, während aus Benzylalkohol, Benzol und H_2SO_4, nach Victor Meyer,

Digitized by Google

Diphenylmethan entsteht. Bei allen diesen Synthesen enthält der resultirende Körper stets zwei, an ein C-Atom gebundene aromatische Reste. Nach diesen Thatsachen lag die Frage nahe, ob eine an ein schon zwei Benzolreste haltendes C-Atom gebundene OH-Gruppe durch Wasserentziehung in Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem H-Atom derselben Wasser bilden und durch den resultirenden Rest ersetzt werden kann. In der Hoffnung, bei diesen Bedingungen zur Synthese von Verbindungen mit dreien, an ein C-Atom gebundenen, aromatischen Gruppen zu gelangen, untersuchte schon im vorigen Winter im hiesigen Universitätslaboratorium Hr. Dr. Schrank die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf ein Gemisch von Benzhydrol und Benzol und erhielt dabei einen krystallinischen, bei 92° schmelzenden Körper. An dem genaueren Studium dieses Körpers wurde Hr. Schrank durch einen frühzeitigen, plötzlichen Tod verhindert. Auf Veranlassung des Hrn. Professor Baeyer unternahm ich die Fortsetzung dieser Arbeit und bin bis jetzt zu Resultaten gelangt, die der Gesellschaft mitzutheilen ich mir hiermit erlaube.

Uebergiesst man P_2O_5 mit einer Lösung von Benzhydrol in reinem Benzol, so erwärmt sich die Masse bedeutend und färbt sich dunkelbraun. Kocht man das Produkt einige Stunden am Rückflusskühler, so erhält man bei darauf folgender Destillation einen krystallinischen, bei 92° schmelzenden Kohlenwasserstoff; jedoch ist, wegen der zu niedrigen Temperatur, die Reaction unvollständig und die Ausbeute gering. Am zweckmässigsten verfährt man bei der Darstellung des Kohlenwasserstoffes auf folgende Weise: Das Gemisch von P_2O_5, Benzol und Benzhydrol wird in zugeschmolzenen Röhren 4 Stunden auf 130—140° erwärmt. Nach dem Erkalten wird der dunkelbraune, mit grossen, schön ausgebildeten Krystallen durchsetzte Röhreninhalt durch Waschen mit Wasser von der Phosphorsäure befreit und der in Wasser unlösliche Rückstand aus einer Retorte auf freiem Feuer destillirt. Hierbei geht zuerst Benzol über, worauf die Temperatur schnell über 360° steigt und in der Vorlage sich ein hellgelbes Oel sammelt, welches nach einiger Zeit, oder beim Umrühren mit einem Glasstabe sofort, zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zur Entfernung einer geringen Quantität eines, hauptsächlich zn Ende der Destillation übergehenden, öligen Körpers werden die Krystalle mit kaltem Weingeist gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Art erhält man leicht eine reichliche Ausbeute (ca. 50 pCt. des angewandten Benzhydrols) an Kohlenwasserstoff in schön ausgebildeten, glänzenden, luftbeständigen, dünnen Blättchen, die bei 92° schmelzen, unzersetzt bei ungefähr 360° sieden, in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht, in Eisessig und kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Aus einer heiss gesättigten Lösung in reinem Benzol krystallisirt der Kohlenwasserstoff in grossen, durchsichtigen,

Digitized by Google

harten Krystallen, die an der Luft sehr schnell unter Benzolverlust verwittern und dann leicht zu einem feinen, weissen Pulver zerfallen. Die Analysen des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gaben auf die Formel $C_{19}H_{16}$ stimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_{19}	93.44	93.50	93.37
H_{16}	6.56	6.83	6.71.

Aus den erwähnten Eigenschaften, sowie aus dem Studium der Derivate ergiebt sich, dass der Kohlenwasserstoff mit dem von Kekulé[1]) aus Benzaldehydchlorür und Quecksilberdiphenyl dargestellten Triphenylmethan $\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH$ identisch ist. Seine Bildung aus Benzhydrol und Benzol vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH\,\overline{OH} + C_6H_5\,\overline{H} = \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH + H_2O.$$

Da die beschriebene Synthese mich in den Besitz einer grösseren Quantität von Triphenylmethan setzte, so untersuchte ich das Verhalten desselben zu verschiedenen Reagentien.

Das Verhalten des Triphenylmethans zu H_2SO_4 ist schon von Kekulé beschrieben. Die dabei sich bildende, sehr leicht in Wasser lösliche Sulfosäure liefert ein leicht lösliches Bariumsalz, das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung vollständig gefällt wird und, lufttrocken, die Zusammensetzung $[CH(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$ hat (gefunden 29.51 pCt. Ba und 9.64 pCt. H_2O, berechnet 29.93 pCt. Ba und 9.49 pCt. H_2O). Beim Schmelzen der freien Sulfosäure mit KOH färbt sich die Masse vorübergehend dunkelroth, wird dann hellgelb und liefert, in Wasser gelöst und mit H_2SO_4 angesäuert, viel SO_2 und einen, in KHO und in Aether leicht löslichen, in feinen, farblosen Nadeln krystallisirenden, phenolartigen Körper, welcher an der Luft sich schnell roth färbt und theilweise verharzt. Beständiger ist die aus dem Phenol durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid dargestellte, in dünnen, farblosen Blättchen krystallisirende, bei 180° schmelzende Acetylverbindung.

Rauchende Salpetersäure löst Triphenylmethan leicht schon in der Kälte und aus der dunkelgelben Lösung fällt Wasser ein zähes, gelbes Oel. Behandelt man dasselbe mit wenig Chloroform, so löst sich ein beigemengter harziger Körper, während die Nitroverbindung in Form eines hellgelben Pulvers ungelöst bleibt. Letzteres ist in Alkohol und Aether sehr schwer, in kochendem Aceton und Benzol dagegen leicht

[1]) Diese Berichte V, 906.

Digitized by Google

löslich und setzt sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen in kleinen, gelben, schuppigen Krystallen ab. Die Krystalle schmelzen bei 203° zu einer braunen Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen auf Platinblech ohne Verpuffung verbrennt. Eine Verbrennung gab für die Formel $(C_6H_4NO_2)_3HC$ gut stimmende Zahlen. —

Ein sehr eigenthümliches Verhalten zeigt das Triphenylmethan zu Brom. Setzt man zu einer Lösung von 1 Molekül Triphenylmethan in Schwefelkohlenstoff 2 Atome Brom, so verschwindet letzteres unter stetiger Entwickelung von HBr. Nach dem Verdampfen des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt ein braunes Oel, welches beim Behandeln mit Wasser zu einer festen Masse erstarrt. Um eine geringe Menge eines braunen, schmierigen Körpers zu beseitigen, behandelt man das Produkt mit Petroleumäther, welcher einen farblosen, festen Körper ungelöst lässt. Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt bei langsamem Verdampfen der Lösungsmittel in prachtvoll glänzenden, harten, sechsseitigen Platten. Er ist bromfrei, schmilzt constant bei 157° und destillirt ohne Zersetzung bei einer über 360° gehenden Temperatur. Wendet man auf 1 Molekül Triphenylmethan mehr als 2 Atome Brom an, so erhält man nur wenig des krystallinischen, bromfreien Körpers, dagegen viel einer braunen, zähen Schmiere, die unter keinen Bedingungen krystallisirt und beim Erhitzen sich unter stürmischer HBr-Entwickelung zersetzt. Viel leichter lässt sich der neue krystallinische Körper in grösseren Mengen darstellen, wenn man Triphenylmethan mit Chromsäure oxydirt. Kocht man dasselbe mit dem Fittig'schen Oxydationsgemisch, so nimmt die Flüssigkeit eine grüne Farbe an, während die oben schwimmende, ölige Schicht des geschmolzenen Triphenylmethans allmälig krystallinisch wird. Ist alle ölige Flüssigkeit beim Kochen verschwunden, so ist die Oxydation beendigt, wozu bei 20 Gramm Triphenylmethan etwa 20 Stunden erforderlich sind. Die erhaltene krystallinische Masse wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Nach einmaligem Umkrystallisiren sind die Krystalle vollkommen farblos und rein und in Allem mit den durch Br-Einwirkung erhaltenen identisch. Die Analysen des neuen Körpers zeigten, dass er sich vom Triphenylmethan durch 1 Atom O unterscheidet und also die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}O$ hat.

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_{19} [1])	87.69	87.56	87.66	87.17
H_{16}	6.15	6.24	6.25	6.28
O	6.16	—	—	—

Die Entstehungsart und Reactionen des Körpers setzen es ausser

[1]) Präparate I und II sind durch Oxydation, III durch Br-Einwirkung erhalten.

Digitized by Google

Zweifel, dass derselbe der dem Triphenylmethan entsprechende Alkohol, das Triphenylcarbinol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!\!COH$ ist.

Die charakteristischen bei 157° schmelzenden Krystalle des Triphenylcarbinols hatte Hr. Dr. Hintze die Güte zu messen und theilte mir darüber Folgendes mit:

Krystallsystem: monoklinisch.

Axenverhältnisse: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Verticale (c) $a : b : c = 0.75188 : 1 : 0.62971$.

Axenschiefe $(ac) = 119° 41' 50''$.

Beobachtete Flächen: $p = \infty P = (a : b : \infty c)$

$o = P = (a' : b : c)$

$c = oP = (\infty a : \infty b : c)$

$x = -3P\infty = (a : \infty b : 3c)$

$y = -2P\infty = (a : \infty b : 2c)$

Die chemischen Eigenschaften des Triphenylcarbinols sind sehr eigenthümlich. Zunächst fällt seine grosse Beständigkeit auf. Es lässt sich sowohl allein, als auch mit Natronkalk unverändert destilliren, Alkalien, verdünnte Mineralsäuren und Natriumamalgam wirken auf dasselbe gar nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht, sich gelb färbend, schon in der Kälte; aus der Lösung fällt Wasser den unveränderten Körper vollständig heraus. Br und HNO_3 geben schwer zu reinigende, nicht näher untersuchte Substitutionsprodukte. Das Nitroderivat löst sich nicht in Alkalien. Chloracetyl entwickelt mit dem Körper viel HCl und nach Verdampfen seines Ueberschusses hinterbleibt eine strahligkrystallinische Masse, die jedoch schon in feuchter Luft fortwährend Essigsäure entwickelt, wobei sich Triphenylcarbinol zurückbildet. Auch mit Benzoylchlorür und Essigsäureanhydrid wurden nur sehr unbeständige Ester erhalten, die durch Alkohol und Wasser sich sofort zersetzten. Unterwirft man das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Triphenylcarbinol der Destillation, so zersetzt es sich unter theilweiser Verkohlung, während in der Vorlage ein Gemisch von Essigsäure und reinem Triphenylmethan, welches durch den Schmelzpunkt und die charakteristische Benzolverbindung identificirt wurde, sich ansammelt. — Beim Kochen einer Lösung von Triphenylcarbinol in wasserfreiem Toluol mit metallischem Natrium findet Wasserstoffentwickelung statt und es bildet sich eine unlösliche, pulverige Natriumverbindung, die sehr hygroskopisch ist und mit Wasser sofort in NaOH und Triphenylcarbinol zerfällt. Erhitzt man die Natriumverbindung auf Platinblech, so tritt Verkohlung ein und es hinterbleibt nach dem Glühen Na_2CO_3. — PCl_5 wirkt auf trockenes Triphenylcarbinol sehr energisch ein. Bringt man beide Körper zusammen, so erwärmt und verflüssigt sich das Gemisch, es entweicht HCl und es

Digitized by Google

destillirt freiwillig $POCl_3$. Das in der Retorte zurückbleibene Chlorür erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse, die mit kaltem Wasser langsam, mit kochendem sofort sich in HCl und Triphenylcarbinol zersetzt. Zur Entfernung des überschüssigen PCl_5 wurde die Retorte im Oelbade auf 150° erwärmt und ein trockener Luftstrom durchgeleitet. Doch schon bei dieser Temperatur zersetzte sich ein Theil des Chlorürs unter HCl-Abspaltung und der zurückgebliebene phosporfreie Körper, aus wasserfreiem Benzol umkrystallisirt, schmolz unconstant zwischen 105—115° und ergab bei einer Chlorbestimmung nur 9.5 pCt. Cl, während die Formel $(C_6H_5)_3CCl$ 12.74 Cl erfordert.

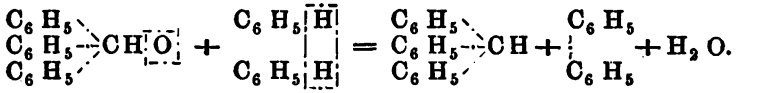
Giesst man nach dem Abdestilliren des $POCl_3$ das zurückbleibende, geschmolzene Chlorür in absoluten Alkohol und erwärmt die alkoholische Lösung zum Kochen, so fällt Wasser aus der erkalteten Flüssigkeit den entstandenen Aethyläther des Triphenylcarbinols in der Form eines farblosen Oels, welches nach längerem Stehen vollständig erstarrt. Der also erhaltene Aethyläther ist in Aether, Benzol und heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, undeutlichen Krystallen, die sich schon durch ihr Aussehen vom Triphenylcarbinol scharf unterscheiden, bei 78° schmelzen und beim vorsichtigen Erwärmen in einem Luftstrome unzersetzt destilliren. Bei einer Analyse wurde 87.71 pCt. C und 6.74 pCt. H gefunden. Die Formel $\begin{matrix}(C_6H_5)_3C\diagdown\\ C_2H_5\diagup\end{matrix}\!\!>O$ verlangt 87.5 pCt. C und 6.74 pCt. H. — Erwärmt man das Triphenylmethanchlorür im Oelbade, so tritt bei ungefähr 200° eine Zersetzung ein: die Masse bräunt sich und es entweicht HCl. Destillirt man den Rückstand auf freiem Feuer, so geht bei einer 360° übersteigenden Temperatur ein fast farbloses Oel über, welches in der Vorlage sehr bald zu einer harten, spröden Krystallmasse erstarrt. Der so erhaltene, neue Körper ist chlorfrei, ziemlich schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und kochendem Eisessig, aus welchem letzteren er beim Erkalten in prachtvoll seideglänzenden, feinen, verfilzten Nadeln krystallisirt. Die Krystalle schmelzen constant bei 138° und destilliren ohne Zersetzung bei einer sehr hohen Temperatur. Die Analysen des Körpers gaben auf die Formel $C_{19}H_{14}$ gut stimmende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{19}	94.22	94.51	94.37
H_{14}	5.78	5.96	5.89

und die Entstehungsweise des Kohlenwasserstoffs macht es sehr wahrscheinlich, dass ihm die Formel $\begin{matrix}C_6H_5\diagdown\\ C_6H_5\text{-}\!\!>C\\ C_6H_4\diagup\end{matrix}$ und die Bezeichnung Diphenylphenylenmethan zukommt.

Digitized by Google

Versuche, die OH-Gruppe im Triphenylcarbinol durch C_6H_5 zu ersetzen und so zu Tetraphenylmethan zu gelangen, haben bis jetzt noch nicht zu dem erwünschten Resultate geführt. Erwärmt man in einer Röhre eine Lösung von Triphenylcarbinol in reinem Benzol mit P_2O_5, so zeigt nach dem Erkalten der dunkelbraune Röhreninhalt, nach Verjagung des überschüssigen Benzols sehr deutlich den charakteristischen Geruch des Diphenyls. Destillirt man die von Phosphorsäure durch Wasser befreite Masse, so erhält man ein Gemisch von krystallinischen Kohlenwasserstoffen, welches zwischen 70—90° schmilzt und durch mehrmaliges Krystallisiren aus Alkohol sich in zwei Theile trennen lässt, von welchen der eine grössere reines Triphenylmethan mit dem Schmelzpunkt 92° ist, während der andere bei 72°—73° schmilzt und alle wohlbekannten Eigenschaften des Diphenyls besitzt. Die Wasserentziehung aus den Ingredienzien vollzieht sich folglich nach der Gleichung:



Erwärmt man eine Lösung des Triphenylmethanchlorür in Benzol zum Kochen und trägt ein Stückchen Zink ein, so tritt eine heftige HCl-Entwickelung ein. Bei der Destillation der entstandenen braunen Flüssigkeit erhält man aber nur Benzol und den oben beschriebenen, krystallinischen bei 138° schmelzenden Kohlenwasserstoff, während in der Retorte ziemlich viel Kohle zurückbleibt.

Beim Erwärmen einer Lösung von Benzhydrol in reinem Toluol mit P_2O_5 verläuft die Reaction ganz, wie es oben bei Triphenylmethan beschrieben ist und zwar in diesem Falle schon beim mehrstündigen Kochen am Rückflusskühler. Hierbei entsteht eine nahezu theoretische Menge eines sehr hochsiedenden, flüssigen Kohlenwasserstoffes, welcher selbst nach langem Stehen und auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Der neue Kohlenwasserstoff wurde durch mehrmaliges Destilliren gereinigt und so in der Form einer farblosen, schwach aber eigenthümlich riechenden Flüssigkeit erhalten. Nach einmaligem Destilliren enthielt die hellgelbe Mittelfraktion 92.11 pCt. C und 7.29 pCt. H. Nochmals rectificirt war sie farblos und enthielt 92.72 pCt. C. und 7.23 pCt. H. Die Formel des Diphenylmethylphenylmethans $= C_{20}H_{18} = C_6H_4CH_3\text{-}CH(C_6H_5)_2$ erfordert 93.03 pCt. C. und 6.97 pCt. H.

Der neue Kohlenwasserstoff reagirt mit H_2SO_4, HNO_3 und Br ganz analog wie das Triphenylmethan, jedoch sind die dabei ent-

Digitized by Google

stehenden Derivate schwer zu reinigen und konnten bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isolirt werden. Bei der Oxydation mit Chromsäure bildet er eine wohlcharakterisirte Säure. Kocht man den Kohlenwasserstoff einige Zeit mit dem Fittig'schen Oxydationsgemisch, so wird er unter Grünfärbung der Lösung fest und die gebildete harzige Masse löst sich leicht in KOH. Die Reindarstellung der neuen Säure gelang mir erst nach vielen fruchtlosen Versuchen und zwar auf folgende Weise. Das rohe Oxydationsprodukt wird mit einem grossen Ueberschusse von Barytwasser ausgekocht und aus den filtrirten, heissen Lösungen der Barytüberschuss mit CO_2 ausgefällt. Beim langsamen Erkalten der eingedampften, neutralen Lösungen krystallisirt das Bariumsalz in schön seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten, zolllangen Nadeln, die in kaltem Wasser äusserst schwer löslich sind. Das Salz verliert sein Krystallwasser (15.12 pCt.) vollständig schon über H_2SO_4 und enthält dann 18.27 pCt. Ba. Die Formel $(C_{20}H_{15}O_3)_2Ba + 7H_2O$ verlangt 14.6 pCt. H_2O und 18.44 pCt. Ba. Beim Ansäuern einer Lösung des Bariumsalzes mit HCl scheidet sich die freie Säure in der Form eines weissen Pulvers aus. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen, nadeligen Formen. Die reine Säure schmilzt bei 187° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die Analyse der freien Säure ergab: 78.86 pCt. C und 5.42 pCt. H, während die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ 78.94 pCt. C und 5.26 pCt. H erfordert. — Die Kalium- und Natriumsalze sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und scheiden sich beim Eindampfen der Lösungen in der Form eines schweren Oeles ab, welches erst nach langem Stehen allmählig zu langen Nadeln, resp. feinen Blättchen erstarrt.

Es lagert sich folglich bei der Oxydation des Diphenylmethylphenylmethans ein Sauerstoffatom an die CH-Gruppe, während gleichzeitig das CH_3 zu COOH oxydirt wird, so dass die Oxysäure $C(OH)(C_6H_5)_2C_6H_4.COOH$ entsteht. Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die intermediären Oxydationsprodukte: $CH(C_6H_5)_2C_6H_4.COOH$ und $COHC_6H_4.CH_3$ zu isoliren.

Digitized by Google

VIII.

353. E. Fischer: Ueber Fluorescëin und das Phtaleïn des Orcins.

Das Fluorescëin wurde von Hr. Prof. Baeyer analog dem Gallëin durch Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid auf 195° erhalten und dafür die Formel $C_{20} H_{12} O_5$ ermittelt [1]).

Obschon sich bei weiterer Untersuchung zeigte, dass die Bildung des Fluorescëins, ebenso wie die der übrigen Phtaleïne, leichter unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel, namentlich concentrirter Schwefelsäure, erfolgt, empfiehlt sich doch wegen der bei letzterer Reaction entstehenden, secundären Producte zur Darstellung im Grösseren nur obige Methode. Beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 2 Mol. destillirten Resorcins und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 195—200° tritt die Reaction bald unter Entweichen von Wasserdämpfen ein und ist beendet, wenn die Masse vollständig fest geworden ist. Unzersetztes Resorcin und Phtalsäure entfernt man durch Auskochen der zerriebenen, dunkelrothen Schmelze mit Wasser. Die weitere Reinigung der Substanz durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Holzgeist bietet grosse Schwierigkeiten und wurde deshalb auf indirecte Weise bewerkstelligt durch Ueberführung in die unten beschriebene Acetylverbindung; letztere ist leicht zu reinigen und zerfällt, mit alcoholischem Kali gekocht, in Essigsäure und Fluorescëin, das aus der alkoholischen Lösung durch Essigsäure in hellgelben Flocken gefällt wird und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein ziegelrothes Pulver bildet.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz bestätigt obige Formel:

Gefunden.	Berechnet für $C_{20} H_{12} O_5$.
C = 72.03	72.29
H = 3.81	3.61.

Das reine Fluorescëin bildet ein krystallinisches, rothes Pulver, nicht flüchtig und nicht schmelzbar, in Wasser, Aether, Benzol fast unlöslich, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton; krystallisirt wurde es nur beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist, in hellgelben, sternförmig vereinigten Nadeln erhalten. Charakterisirt ist es besonders durch die prachtvoll grüne und äusserst intensive Fluorescenz seiner ammoniakalischen Lösung, welche die geringsten Spuren der Substanz leicht erkennen lässt und in der Ueberführung in Fluorescëin ein bequemes und sehr empfindliches Reagens für Resorcin bietet.

Es genügt zur Prüfung auf Resorcin, eine kleine Menge der zu untersuchenden, trocknen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid

[1]) Diese Berichte IV, 558, 662.

Digitized by Google

½ Stunde auf 200° zu erhitzen; nach Zusatz von Ammoniak lässt die eventuell auftretende Fluorescenz keinen Zweifel über das Vorhandensein von Fluorescëin. Selbst die Anwesenheit grosser Mengen anderer Phenole (Orcin, Phenol, Hydrochinon, Naphtol) beeinträchtigt die Reaction nicht, da die Bildung der betreffenden Phtaleïne (mit Ausnahme des Gallëins) bei dieser Temperatur nicht stattfindet.

Die Constitution des Florescëins ist nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen ausgedrückt durch das Schema:

$$C_4H_4 \begin{matrix} \text{---}CO\text{---}C_6H_3(OH) \\ \text{---}CO\text{---}C_6H_3(OH) \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Das Vorhandensein von nur 2 Hydroxylen wurde constatirt durch die Zusammensetzung der Acetyl- und Benzoylverbindung.

Das Diacetylfluorescëin wird erhalten durch Kochen von Fluorescëin (Rohprodukt) mit 3 Theilen Essigsäureanhydrid. Die dunkelrothe Lösung wird mit überschüssigem Alkohol versetzt, wodurch die Acetylverbindung langsam, aber vollständig in gelben Blättchen ausgeschieden wird. Durch Umkrystallisiren aus Aceton erhält man die Substanz in farblosen Blättchen von der Formel:

$$C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2.$$

(Gefunden C = 69.09, H = 3.88; berechnet C 69.2, H 3.87). Sie ist in Alkalien unlöslich, wird aber von alkoholischem Kali leicht zerlegt, schmilzt bei 200° (uncorr.) und verkohlt beim stärkeren Erhitzen.

Das der Acetylverbindung sehr ähnliche Dibenzoylfluorescëin entsteht beim Erhitzen von Fluorescëin mit Benzoylchlorid auf 140° und wird durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt. Schmelzpunkt 215°.

Einwirkung von PCl_5 auf Fluorescëin.

1 Mol. Fluorescëin und 2 Mol. PCl_5 innig gemengt wirken schon bei 70° energisch aufeinander ein unter lebhafter HCl-Entwicklung.

Nach 1—2stündigem Erhitzen auf 100° ist die Reaction beendet. Durch Digestion der dunkelrothen Schmelze mit verdünnter Natronlauge werden alle Phosphorverbindungen und unzersetztes Fluorescëin entfernt; das durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Toluol gereinigte Product bildet farblose, kleine Prismen, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$ haben. (Gefunden C 64.99, H 2.9, Cl 19.32 berechnet C 65.04, H 2.71, Cl 19.24.

Es sind also die beiden OH des Fluorescëins dnrch Cl ersetzt und es kann die Substanz als Dichlorphtaleïnphenolanhydrid bezeichnet werden. Sie schmilzt bei 252° (uncorr.) und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen. Von wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird sie nicht verändert; auch durch Schmelzen mit Kali gelang es nicht, die beiden Cl wieder durch OH zu erhitzen, da die Zer-

Digitized by Google

setzung eine tiefergehende ist; dagegen erfolgt diese Umwandlung in Fluorescëin glatt durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck bei 230°.

Alle Versuche, das aus 2 OH der beiden Resorcine durch Anhydridbildung herstammende und in obiger Formel des Fluorescëins an beide Resorcine gebundene O-Atom ebenfalls mittelst PCl_5 durch Cl zu ersetzen, führten zu keinem Resultate; ebenso wenig gelang es beim Fluorescëin, dasselbe durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure bis 250° zu einer OH-Gruppe zu reduciren. Diese ausserordentliche Beständigkeit rechtfertigt die obige Annahme einer ätherartigen Bindung der beiden Resorcinreste in dem durch seine Beständigkeit gegen Reductionsmittel ebenfalls so ausgezeichneten Diphenyläther.

Reduction des Dichlorphtaleïnphenolanhydrids.

Mit rauchender Jodwasserstoffsäure 5—6 Stunden auf 150° erhitzt wird das Dichlorphtaleïnphenolanhydrid unter Aufnahme von 2 H zu der Verbindung $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$ reducirt. Durch Auskochen des Röhreninhalts mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Substanz in farblosen, rhomboederähnlichen Blättchen (gefunden C 64.71, H 3.4, berechnet C 64.69, H 3.23). Sie ist in verdünnten Alkalien löslich; dies beweist das Vorhandensein von Hydroxylen, deren Anzahl noch nicht constatirt wurde; dieselben können nach allen Eigenschaften der Verbindung nur durch Reduction der CO-Gruppen entstanden sein, so dass dieselbe wahrscheinlich ein Abkömmling des nur in alkalischer Lösung bekannten und nicht zu isolirenden Fluorescins [1]) ist. Schmelzpunkt 229—230° (uncorr.).

Verbindung von Fluorescëin mit SO_3.

Dieser eigenthümliche Körper entsteht durch Erwärmen von Fluorescëin mit H_2SO_4 auf dem Wasserbade und wird aus der Lösung in Holzgeist beim langsamen Verdunsten in hellrothen, prismatischen Krystallen erhalten. (Gefunden S 7.88, berechnet S 7.77.)

Er ist dem Fluorescëin sehr ähnlich und wird durch Kochen mit Wasser oder Basen leicht in letzteres umgewandelt. Seine Constitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt; die Analogie mit der unten erwähnten Verbindung Phtaleïnorcin + HCl macht jedoch eine Anlagerung von SO_3 an die CO-Gruppen wahrscheinlich.

Rauchende Salpetersäure löst das Fluorescëin schon in der Kälte unter heftiger Reaction. Der durch Zusatz von Wasser entstehende, hellgelbe Niederschlag enthält neben Phtalsäure Tetranitrofluorescëin, das durch Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig in schwach gelben, kleinen Prismen erhalten wurde. (Gefunden C 47.07, H 1,93, N 10.76; berechnet C 46.87, H 1.56, N 10.95)

[1]) Diese Berichte IV, 558, 662.

Digitized by Google

Seine rothe, wässerige Lösung färbt Wolle intensiv und echt rothgelb; beim Erhitzen verpufft er heftig.

Aetzkali zersetzt das Fluorescëin erst bei hoher Temperatur; in der Schmelze waren nur Benzoësäure (Schmelzpunkt 121°) und Resorcin (Schmelzpunkt 100° und Ueberführung in Fluorescëin) nachzuweisen.

Phtalëinorcin.

Diese Verbindung wird am Besten erhalten durch Erhitzen von 3 Theilen (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid, 5 Theilen (2 Mol.) destillirtem Orcin und 5 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf 135°; bei dieser Temperatur verläuft die Reaction glatt und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niederen Hitzegraden immer in beträchtlicher Menge auftritt. Die nach 2 Stunden farbige, rothbraune Schmelze wird in verdünnter Kalilauge gelöst, kurze Zeit gekocht und mit Essigsäure gefällt. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Aceton erhält man das Phtalëinorcin in farblosen, meist garbenförmig zusammengewachsenen Nadeln.

Die Analyse ergab die Formel:

$$C_{22}H_{16}O_5 = C_8H_4O_3 + 2\,C_7H_8O_2 - 2\,H_2O,$$

(Gefunden C 73.4, H 4.7; berechnet 73.33, H 4.44).

Alkalien lösen es mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen zersetzt es sich; erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein dem Coerulëin[1]) sehr ähnlicher Körper in dunkelbraunen Flocken aus, der sich in Ammoniak mit dunkelrother Farbe löst und durch Baryt als schwarzer Lack gefällt wird.

Das Phtalëinorcin ist dem Fluorescëin analog constituirt, es enthält ebenfalls nur 2 Hydroxyle; durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht nämlich das aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallirende, in Alkalien unlösliche Diacetylphtalëinorcin

$$C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2.$$

(Gefunden C 70.12, H 5, berechnet C 70.27, H 4.53). Schmelzpunkt 219—220° (uncorr.)

Phtalëinorcin + HCl.

Charakteristisch für das Phtalëinorcin ist sein Verhalten zu Mineralsäuren, womit es sich zu dunkelrothen, unbeständigen Körpern verbindet; am leichtesten rein zu erhalten ist die salzsaure Verbindung welche sich beim Abdampfen einer mit concentrirter HCl versetzten, alkoholischen Lösung des Phtalëins in dunkelrothen Flocken abscheidet.

Im Vacuum getrocknet haben dieselben die Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$. (Gefunden Cl 9, berechnet Cl 8.95.)

---

[1]) Diese Berichte IV, 556, 668.

Digitized by Google

Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere, dieselbe entweicht schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, rascher beim Erhitzen oder Kochen mit Wasser unter Rückbildung des reinen Phtaleïns; in ihrem ganzen Verhalten zeigt die Substanz überhaupt vollständige Analogie mit der Verbindung Fluorescëin + SO^3.

Brom wirkt substituirend auf Phtaleïnorcin; in siedender essigsaurer Lösung entsteht Tetrobromphtaleïn (gefunden Br 47.44, berechnet Br 47.38), in kalter, alkoholischer Pentrabromphtaleïnorcin (gefunden Br 53.57, berechnet 53.25). Beide Körper sind schwach gelbe, krystallinische Pulver, in fast allen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, verdünnte Alkalien lösen sie leicht mit schwarzbrauner Farbe.

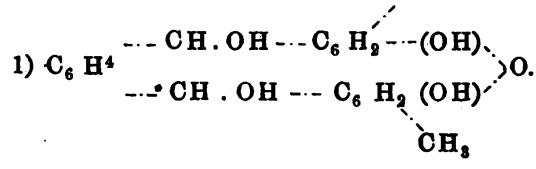
Phtalinorcin.

Die Lösung des Phtaleïnorcins in verdünnter Natronlauge wird durch Erwärmen mit Zinkstaub rasch entfärbt; beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure fällt das hierbei durch Aufnahme von 4 H gebildete Phtalin in weissen Flocken aus; dasselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich rasch zu Phtaleïn, dieselbe Umwandlung erfolgt durch Zusatz von concentrirten Mineralsäuren zu der heissen, alkalischen Lösung. Das Phtalin selbst konnte in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden; seine Zusammensetzeng wurde deshalb indirect ermittelt durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige Acetylverbindung. Letztere entsteht beim Kochen des Phtalins mit Essigsäureanhydrid; aus der essigsauren Lösung mit Alkohol gefällt und aus Benzol umkrystallisirt bildet sie farblose, würfelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 211° (uncorr.) und der Formel: $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$. (Gefunden C 72.26, H 4.88, berechnet C 72.55, H 5.11).

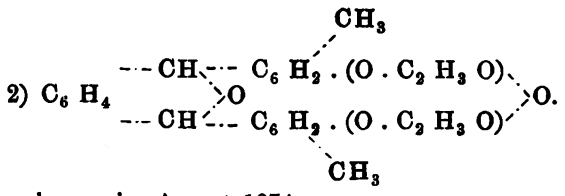
Diese Formel resultirt aus der des Phtaleïnorcins in folgender Weise:

$$C_{22}H_{16}O_5 + 2H_2 = C_{22}H_{20}O_5 \text{ (Phtalinorcin)}$$
$$C_{22}H_{20}O_5 + 3(C_2H_3O)_2O = C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2 + 4C_2H_4O_2.$$

Beide Reactionen finden eine einfache Erkärung, wenn man sich das Phtalinorcin und seine Acetylverbindung folgendermassen constituirt denkt:



Digitized by Google



Strassburg, im August 1874.

---

354. Carl Hell und Emil Medinger: Ueber das Vorkommen und die Zusammensetzung von Säuren im Rohpetroleum.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. August.)

Vor einiger Zeit wurde uns durch Hrn. Matscheko von der grossen Petroleumraffinerie des Hrn. G. Wagenmann in Wien eine braune flüssige Säure übergeben, welche von demselben in dem wallachischen Steinöl entdeckt und mit dem Namen Mineralölsäure bezeichnet wurde. Ueber die Art des Vorkommens und der Gewinnung dieser Säure theilt uns Hr. Matscheko Folgendes mit:

„Werden die schweren Sorten des wallachischen Bergöls wie üblich der Destillation unterworfen und die leichtflüchtigen Destillate bis zu einem spec. Gew. von 0.740 getrennt aufgefangen, die nachfolgenden Produkte bis zu einem spec. Gew. von 0.875 gemeinschaftlich gesammelt, so bildet dieses Gemisch von einem spec. Gew. von circa 0.820 — 0.830 das zu Leuchtölen bestimmte Material. Wird dieses letztere unter heftigem Bewegen mit caustischer Natronlauge von 1.34 spec. Gew. behandelt, so scheiden sich hierbei voluminöse gallertartige Flocken ab, die durch schwaches Erwärmen mehr zusammensinken und das mechanisch gebundene Mineralöl fahren lassen. Durch weiteres Erwärmen dieses Niederschlags für sich kann man ihn ziemlich frei von unverseiftem Oele erhalten. Um die Trennung aber vollkommen zu machen, wurde die so gewonnene rohe Seife im Wasser gelöst, wobei eine abermalige Abscheidung von Petroleum erfolgte und die klare wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das sich an der Oberfläche abscheidende Oel habe ich gewisser Analogien halber Mineralölsäure genannt, dasselbe für sich nochmals destillirt und Ihnen dieses Destillat übersandt u. s. w.“

Wie schon *a priori* anzunehmen war und wie es sich auch bei näherer Untersuchung herausstellte, war die so erhaltene Säure kein bestimmtes wohlcharakterisirtes Individuum, sondern sie bestand aus einem Gemenge wahrscheinlich homologer Säuren. Unsere Bestrebungen waren daher zunächst darauf gerichtet, eine dieser Säuren in vollkommen reinem Zustande zu erhalten, um durch eine eingehendere

Digitized by Google

Untersuchung Aufschluss über ihre Zusammensetzung und wo möglich auch noch über ihre Constitution zu erhalten. Leider ist es uns bis jetzt nur gelungen, einen Theil dieser Aufgabe zu erfüllen, indem die Schwierigkeit der Trennung und namentlich der gänzliche Mangel an krystallisirbaren oder sonst gut characterisirten Verbindungen das Studium dieser Säuren zu einem sehr unerquicklichen und schwierigen macht. Wir sind trotzdem genöthigt, die bis jetzt gefundenen Resultate vorläufig mitzutheilen, geben uns jedoch der Hoffnung hin, dass es uns im Besitz von grösseren Mengen Material gelingen werde, auch den zweiten Theil der Aufgabe in befriedigender Weise zu lösen.

Die rohe Säure, ein dunkelbraunes Oel, wurde, um sie von beigemengten, nicht sauren Produkten, an denen sie sich noch sehr reich erwies, zu reinigen, mit Sodalösung behandelt und das gebildete Natriumsalz mehrmals durch Chlornatrium ausgesalzen. Die so dargestellte Natronseife, welche das Aussehen und die Consistenz der gewöhnlichen Schmierseife besass, wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure durch öfteres Waschen mit heissem Wasser vollkommen von überschüssiger Schwefelsäure befreit. Zur Trennung und Isolirung der Säuren haben wir verschiedene Wege eingeschlagen, ohne jedoch besonders günstige Erfolge zu erzielen. Die zuerst angewandte Methode der fractionirten Fällung ergab kein Resultat, was wohl seinen Grund in den physikalischen Eigenschaften der Salze dieser Säuren haben mag. Das Bleisalz fällt als weiches klebriges Pflaster zu Boden und ebenso zeigt das Barium salz eine honigartige Beschaffenheit. Ueberhaupt zeichnen sich die Salze dieser Säuren durch weiche halbflüssige Consistenz und gänzlichen Mangel an Krystallisationsfähigkeit aus. Wir haben verschiedenartige Lösungsmittel angewendet, die Art der Abscheidung auf die mannigfaltigste Weise modificirt, ohne etwas anderes als Pflaster oder honigartige Massen zu erhalten.

Ein zweites Mittel, das bei der Flüchtigkeit der Säuren möglicherweise zum Ziele führen konnte, war die fractionirte Destillation. Obgleich wir die Schwierigkeiten wohl kannten, welche sich schon bei der Trennung homologer Säuren von verhältnissmässig niederem Siedepunkt entgegenstellen, und obgleich zu erwarten war, dass hier, wo es sich um die Trennung von Verbindungen handelte, deren Siedepunkt weit über 200° hinaus lag, diese Schwierigkeiten noch bedeutend grösser sein würden, haben wir die fractionirte Destillation der freien Säuren ausgeführt. Als es sich aber zeigte, dass bei dieser Operation stets ein Theil der Säuren unter Bildung nicht saurer Produkte zersetzt und dadurch die Erreichung eines constant siedenden Produktes unmöglich gemacht wurde, so haben wir auch dieses Mittel, nachdem wir viel Zeit und Material vergeblich geopfert, als nicht zum Ziele führend, endlich aufgegeben.

Digitized by Google

Unsere letzte Hoffnung beruhte schliesslich noch darauf, durch Ueberführung der Säuren in ihre Methylester-Verbindungen von niedrigerem Siedepunkt zu erhalten und dadurch das besonders störende Moment bei der fractionirten Destillation, die Bildung von Zersetzungsprodukten, zu vermeiden. Und in der That, in dieser Hoffnung haben wir uns nicht getäuscht.

Die rohe Säure wurde in der bekannten Weise durch Lösen im mehrfachen Volumen Alkohol und Einleiten von trockenem Salzsäuregas esterificirt und der mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Ester einer sehr sorgsam ausgeführten fractionirten Destillation unterworfen. Bei erstmaliger Destillation fing derselbe bei etwa 220° zu sieden an. Der Siedepunkt stieg jedoch allmälig bis weit über 300° hinaus. Da es sich für uns vor Allem darum handelte, eine dieser Säuren zu isoliren, was am leichtesten bei den niedriger siedenden Fractionen der Fall sein konnte, so wurden hauptsächlich nur die Fractionen 220—230—240 u. s. w. —280° berücksichtigt, die höher siedenden Antheile aber nicht mehr in den Cyclus der fractionirten Destillation eingeführt. Nach mehrmaligem Destilliren konnte man schon beobachten, dass sich eine grössere Menge zwischen 230—240°, sowie auch zwischen 250—260° ansammelte, während die dazwischen liegenden Theile nur etwa $\frac{1}{3}$ oder noch weniger betrugen. Es ging daraus hervor, dass der Siedepunkt des einen Esters vorzugsweise bei 230—240° zu liegen schien; und wir bemühten uns nun, den bei dieser Temperatur siedenden Ester in möglichst reinem Zustande zu erhalten, was auch nach mehr als zwanzigmaligem Fraktioniren so vollständig gelang, dass wir schliesslich ein Produkt in Händen hatten, welches bis auf wenige Tropfen constant innerhalb 3° C. siedete.

Der so erhaltene Ester ist eine ölige, vollkommen farblose, lichtbrechende, angenehm fruchtähnlich riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, welche constant bei 236—240° (uncorr. und bei 739 Mm. ber.) siedet, ein spec. Gew. 0.939 bei 0° und 0.919 bei 27°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, besitzt und durch alkoholisches Kali leicht und vollständig verseift wird.

Die nach dem Abdestilliren des Alkohols durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Säure ist schwach gelblich gefärbt, kann aber durch Destillation vollkommen farblos und gleichfalls von starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten werden. Sie siedet jetzt unzersetzt und zeigt nach zweimaligem Fractioniren den constanten Siedepunkt 258—261° (uncorr. bei 741 Mm. ber.). Sie besitzt einen an Petroleum erinnernden Geruch und ist bedeutend dickflüssiger als der Ester, besonders bei niederer Temperatur, wird aber selbst bei —80° nicht fest. Ihr spec. Gew. wurde bei 0° zu 0.982 über bei 23° zu 0.969 gefunden. Sie ist eine verhältnissmässig schwache Säure.

Digitized by Google

Das Ammoniumsalz wird schon durch überschüssiges Wasser, oder noch leichter beim Eindampfen unter Abscheidung der freien Säure zerlegt.

Die Salze der Alkalien besitzen ganz das Aussehen und die Consistenz der Schmierseife und können nicht in fester Form erhalten werden. Von den Salzen der Erdalkalien wurde das Bariumsalz dargestellt. Es ist eine farblose honigartige Masse, welche sich in überschüssigem heissem Alkohol löst und beim Erkalten als Honig wieder abscheidet, der bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure immer zähflüssiger wird, ohne jedoch seine weiche, durchsichtige, amorphe Beschaffenheit zu verlieren.

Das Bleisalz ist ein farbloses, weiches, klebriges Pflaster, das in Aether leicht und vollkommen löslich ist und sich beim Verdunsten des Aethers wieder als Pflaster abscheidet.

Auch das Kupfer und Zinksalz zeichnen sich durch diese pflasterähnliche Beschaffenheit aus.

Das einzige Salz, welches wir fest, aber auch nicht in krystallinischer Form erhalten haben, ist das Silbersalz. Es entsteht auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der in möglichst wenig überschüssigem Ammoniak gelösten Säure als ein weisser, käsiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag, welcher stets etwas freie Säure einschliesst und daher nach dem Waschen mit Wasser noch mit Aether behandelt werden muss.

Was die Zusammensetzung der Säure und ihrer Salze anbelangt, so ergiebt sich dieselbe aus folgenden Analysen, die wir der Uebersichtlichkeit wegen tabellarisch zusammengestellt haben.

Analyse	der Säure	des Aethylesters	der in 3 Fractionen gefällten Silbersalze
I.	C = 70.81 pCt. H = 10.90 -	C = 73.70 pCt. H = 11.00 -	Ag = 37.06 pCt.
II.	C = 71.52 pCt. H = 10.81 -	C = 73.50 pCt. H = 11.35 -	Ag = 37.04 pCt.
III.	—	C = 73.95 pCt. H = 11.92 -	Ag = 37.60 pCt.
Die Formel $C_{11} H_{20} O_2$ verlangt	C = 71.75 pCt. H = 10.87 -	C = 73.58 pCt. H = 11.32 -	Ag = 37.12 pCt.
$C_{11} H_{22} O_2$ verlangt	C = 70.96 pCt. H = 11.83 -	C = 72.90 pCt. H = 12.15 -	Ag = 36.96 pCt.
$C_{11} H_{18} O_2$ verlangt	C = 72.53 pCt. H = 9.90 -	C = 74.29 pCt. H = 10.48 -	Ag = 37.37 pCt.

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt, dass die Analysen am besten mit der Formel $C_{11} H_{20} O_2$ übereinstimmen. Da jedoch bei so schwierig rein zu erhaltenden Substanzen und bei so geringer Differenz in

Digitized by Google

der Zusammensetzung die Analyse allein nicht zu entscheiden vermag, ob nicht auch die andere der oben angeführten Formeln eine gewisse Berechtigung besitze, so haben wir noch nach weiteren Anhaltspunkten gesucht, um die Zusammensetzung dieser Säure endgültig festzustellen. Nimmt man in derselben, wie in anderen organischen Säuren, das Vorhandensein der Carboxylgrupge — COOH an, so würde die Formel $C_{11}H_{22}O_2$ einer gesättigten Fettsäure, die Formel $C_{11}H_{20}O_2$ einer ungesättigten Säure aus der Oelsäurereihe und die Formel $C_{11}H_{18}O_2$ einer noch ungesättigteren aus der Stearolsäurereihe entsprechen. Es bietet nun in der Regel keine grossen Schwierigkeiten, entsprechende Glieder dieser 3 Reihen von einander zu unterscheiden. Das charakteristische Verhalten gegen Brom, gegen schmelzendes Kalihydrat, welches die beiden letztgenannten Säurereihen von der Fettsäurereihe unterscheidet, ferner das Verhalten gegen salpetrige Säure, die Löslichkeit der Bleisalze in Aether, welche die Glieder der Oelsäurereihe auszeichnen, lassen in einem gegebenen Fall über die Natur der betreffenden Säure kaum einen Zweifel übrig. Wir haben daher das Verhalten unserer Säure auch in dieser Hinsicht untersucht, dabei aber folgende abweichende Resultate erhalten.

Während Brom schon in der Kälte sich mit grosser Leichtigkeit zu den Gliedern der Oel- und Stearolsäurereihe addirt, übt dasselbe auf unsere Säure in der Kälte keine Einwirkung aus. Wir haben Brom mit einem grossen Ueberschuss der Säure tagelang stehen lassen, ohne dass eine Abnahme der Farbe oder das Verschwinden der Bromdämpfe zu bemerken gewesen wäre. Erst beim Erwärmen fand Einwirkung statt, zugleich aber unter reichlicher Einwirkung von Bromwasserstoffdämpfen. Brom wirkte also unter Bildung von Substitutions- und nicht von Additionsprodukten darauf ein. Auch gegenüber schmelzendem Kali verhält sich unsere Säure ganz anders. Während bekanntlich durch dessen Einfluss die Glieder der Oelsäure- und Stearolsäurereihe sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung in Fettsäuren gespalten werden, konnten wir eine solche Einwirkung nicht beobachten. Wird die Säure in das schmelzende Kalihydrat eingetragen, so findet momentan ein Schäumen statt, das gebildete Kalisalz wird aber von dem schmelzenden Kali nicht weiter angegriffen, sondern es schwimmt als teigige, von dem Kalihydrat nicht benetzt werdende Masse auf der Oberfläche umher. Ganz derselbe Fall tritt auch ein, wenn die Säure in grossem Ueberschuss von alkoholischem Kali gelöst und bis zum vollständigen Verdampfen des Alkohols erhitzt wird. Sowie der Alkohol entfernt ist, scheidet sich das Kaliumsalz der Säure aus und wird dann von dem schmelzenden Kali nicht mehr weiter angegriffen. Erst bei sehr hoher Temperatur findet eine Einwirkung statt, die Spaltung ist aber dann tiefergehender, die Masse

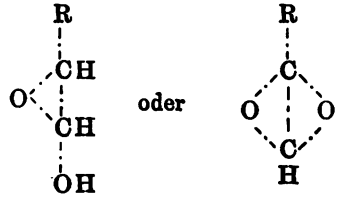
Digitized by Google

verkohlt und entzündliche, mit leuchtender Flamme brennende Gase entweichen.

Schliesslich haben wir auch noch ein verschiedenes Verhalten gegen salpetrige Säure zu constatiren. Es wollte uns durchaus nicht gelingen, der Elaïdinsäure ähnliche Polymerisationsprodukte zu erhalten, obgleich, wie Jedermann weiss, bei der Oelsäure und Homologen diese Ueberführung so leicht von statten geht.

Diese Reactionen sprechen dafür, dass unsere Säure weder als ein Glied der Oelsäure, noch der Stearolsäurereihe betrachtet werden darf, und es könnte scheinen, als ob sie eher zu den Fettsäuren zu rechnen wäre. Allein auch hier zeigen sich Widersprüche, welche eine solche Annahme nicht so ohne Weiteres zulassen. Abgesehen davon, dass schon die Löslichkeit des Bleisalzes in Aether diese Annahme sehr unwahrscheinlich macht, steht noch das Verhalten gegen Salpetersäure damit in directem Widerspruch. Bekanntlich werden die Fettsäuren, besonders die höheren Glieder derselben, von einer mässig concentrirten Salpetersäure sehr heftig angegriffen, indem Oxydationsprodukte, wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure u. s. w. und niedere Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden. Unsere Säure kann dagegen mit verdünnter oder mit concentrirter Salpetersäure tagelang gekocht werden, ohne dass eine merkbare Oxydation erfolgt. Die Salpetersäure wirkt vielmehr nitrirend auf dieselbe ein, denn als wir die im Kolben zurückgebliebene Salpetersäure zur näheren Untersuchung mit Wasser verdünnten, schied sich ein gelbes, in Wasser untersinkendes, den bekannten Bittermandelölgeruch der Nitrokörper besitzendes Oel aus, welches seinem ganzen Verhalten nach als das Nitrosubstitutionsprodukt der Säure betrachtet werden muss.

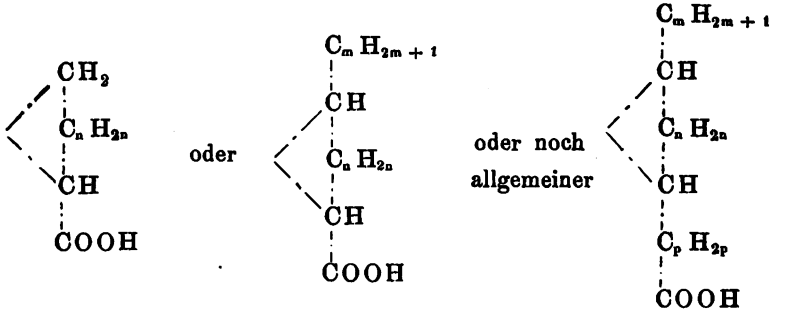
Fassen wir dieses verschiedene Verhalten unserer Säure zusammen, so scheint uns daraus hervorzugehen, dass sie zu keiner der 3 bekannten Säurereihen in näherer Beziehung steht, sondern dass sie das Glied einer ganz neuen Reihe von Säuren ist, welche durch eine eigenthümliche Verkettung der Kohlenstoffatome sich auszeichnen. Wenn man von dem theoretisch gleichfalls möglichen, aber unwahrscheinlicheren Falle absieht, das verschiedene Verhalten durch verschiedene Verkettung der Sauerstoffatome zu erklären, etwa wie es folgende Formeln andeuten sollen:



so ist es unseres Erachtens nicht gut denkbar, dass innerhalb

Digitized by Google

der Fettsäurereihe isomere Säuren sich in gewissen Grundeigenschaften, welche der ganzen Reihe gemeinsam sind, so wesentlich unterscheiden sollten, wie dies bei unserer Säure der Fall ist. Die Buttersäure und Isobuttersäure, die verschiedenen isomeren Valerian- und Capronsäuren zeigen alle das gemeinsame Gepräge einer Fettsäure und wir glauben daraus schliessen zu dürfen, dass auch bei den höheren Gliedern dieser Reihe trotz der wachsenden Zahl von Isomerien die Cardinaleigenschaften der Reihe nicht verloren gehen. Anders ist es dagegen bei der Oelsäurereihe. Hier lässt sich theoretisch der Fall nachweisen, dass durch verschiedene Atomverkettung Körper von ganz anderen fundamentalen Eigenschaften entstehen. Wir haben uns nur vorzustellen, dass die doppelte Kohlenstoffbindung sich nicht zwischen benachbarten, wie es gewöhnlich bei den Gliedern der Oelsäurereihe angenommen wird, sondern zwischen Kohlenstoffatomen vollzogen hat, welche durch eine unbestimmte Zahl anderer Kohlenstoffatome getrennt sind; oder mit anderen Worten, dass ein Theil oder alle Kohlenstoffatome, ähnlich wie bei den Benzolverbindungen, in einer ringförmigen Verkettung sich befinden, so haben wir Säuren, welche, obschon sie ihrer Zusammensetzung nach in die Oelsäurereihe gehören, dennoch ganz andere Eigenschaften besitzen müssen. Es lässt sich voraussagen, dass Verbindungen von einer Constitution, die durch nachstehende allgemeine Formeln ausgedrückt werden soll:



weder mit Brom Additionsprodukte liefern, noch durch schmelzendes Kalihydrat leicht gespalten werden. Damit stimmt aber das Verhalten unserer Säure vollkommen überein, so dass, wenn man ferner berücksichtigt, dass auch die Bildung von Nitroprodukten durch conc. Salpetersäure für eine ringförmige Kohlenstoffverkettung spricht, die Vermuthung immer mehr Raum gewinnt, dass unsere Säure die Zusammensetzung einer Oelsäure, dabei aber die oben angedeutete Constitution besitzt, und dass die Formel $C_{11} H_{20} O_2$, welche sich schon aus der Analyse als die wahrscheinlichste ergab, in Wirklichkeit ihr zukommt.

Wir sind uns dabei wohl bewusst, wie sehr diese Annahme noch

Digitized by Google

der Bestätigung bedarf und wie vieles noch zu geschehen hat, ehe man einen klaren Einblick in ihre Constitution gewinnt. Wir verzichten daher auch so lange darauf, derselben einen Namen beizulegen, bis wir durch weitere Untersuchungen, namentlich ihrer Oxydationsprodukte, von denen wir uns manche interessanten Aufschlüsse versprechen, zu einer vollständigeren Beurtheilung ihrer Constitution gelangt sind.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnikums. Juli 1874.

---

355. Peter Griess: Ueber Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoësäure.

(Eingegangen am 8. August.)

Es werden bei dieser Reaction nicht weniger als vier verschiedene Säuren gebildet, nämlich: Styphninsäure und drei isomere Dinitrobenzoësäuren, von denen zwei neu sind. Man verfährt bei deren Darstellung am besten auf die Weise, dass man in zehn Theile einer gelinde erwärmten Mischung gleicher Mengen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure ein Theil Orthonitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure nach Beilstein und Kuhlberg)[1]), nach und nach einträgt, nnd dann noch ungefähr 15 Minuten lang im gelinden Sieden erhält. Giesst man hernach die saure Flüssigkeit in kaltes Wasser, so scheidet sich ein grosser Theil der gebildeten Säuren alsbald als ein gelbliches, nach und nach erstarrendes Oel ab, der Rest aber erst nach drei- bis vierwöchentlichem Stehenlassen. Nach dem Verlaufe dieser Zeit entfernt man die saure Mutterlauge durch Filtration und wäscht dann das rückständige Säuregemisch so lange mit kaltem Wasser bis alle anhängende Salpetersäure und Schwefelsäure möglichst entfernt sind.

Was nun die Reindarstellung dieser vier verschiedenen Säuren anbelangt, so beruht diese im Wesentlichen darauf, dass man sie durch Kochen ihrer wässrigen Lösung mit kohlensaurem Barium in die betreffenden Bariumsalze überführt, und diese dann durch Krystallisation von einander trennt, welches, da diese Bariumsalze, wie sich nachher ergeben wird, in Wasser eine sehr ungleiche Löslichkeit zeigen, mit verhältnissmässiger Leichtigkeit geschehen kann. Die letztern werden darauf durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedenen freien Säuren

---

[1]) Ich habe diese Säure nach der früher von mir beschriebenen Methode (Liebig's Annal. 166, 129) durch Nitrirung der Benzoesäure gewonnen. Ich habe seitdem gefunden, dass sich die vollständige Trennung der beiden dabei entstehenden isomeren Nitrobenzoesäuren nur vermittelst ihrer Bariumsalze bewerkstelligen lässt, und dass man in diesem Falle an 20 pCt. der angewandten Benzoesäure von Orthonitrobenzoesäure gewinnen kann.

Digitized by Google

durch Umkrystallisiren aus Wasser weiter gereinigt. Indem ich in dem Nachstehenden versuche, die wichtigsten Eigenschaften dieser Säuren und ihrer Bariumsalze kurz zu beschreiben, bemerke ich, dass die vorgesetzten Zahlen, durch welche ich die drei isomeren Dinitrobenzoësäuren von einander unterschieden habe, im Sinne der Kekulé'schen Benzolformel zu verstehen sind.

Styphninsäure $C_6 H_3 (NO_2)_3 O_2$.

Ich erhielt dieselbe in scharf ausgebildeten, blassgelben, sechseitigen Prismen, von schwach adstringirendem Geschmack. In heissem Wasser ist sie mit intensiv gelber Farbe ziemlich leicht löslich, aber sehr schwer in kaltem. Zuletzt ist diese Säure von Schröder[1]) untersucht worden. Dieser zeigte auch, dass sie identisch ist mit dem Trinitroresorcin von Stenhouse. Für letzteres wurde von Stenhouse[2]) der Schmelzpunkt bei 175° gefunden, genau bei welcher Temperatur auch die von mir erhaltene Verbindung schmilzt.

Styphninsaures Barium. Dasselbe krystallisirt in kleinen, gelben, rhombischen Prismen, die selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich sind und sich erst nach längerem Stehen der erkalteten Lösung wieder abscheiden. Im luftrockenen Zustande ist es nach der Formel $C_6 H (NO_2)_3 O_2 Ba + 3 H_2 O$ zusammengesetzt. Sein Krystallwasser entweicht erst gegen 200° vollständig. Für die Bariumverbindung des Trinitroresorcins fand Stenhouse genau dieselbe Zusammensetzung.

1. 2. 5[3]) Dinitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$.

In heissem Wasser ist diese Säure ziemlich leicht löslich, in kaltem aber schwer. Aus der gesättigten heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten als schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das erst nach und nach zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. In grösseren Krystallen, in der Regel in gut ausgebildeten Prismen, erhält man diese Säure, wenn man die kalte wässrige Lösung derselben freiwillig verdunsten lässt. Im Haarröhrchen schmilzt sie bei 177°. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte sehr leicht aufgenommen. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, wird sie in die früher von mir als Alpha-Diamidobenzoesäure beschriebene Verbindung übergeführt, welch' letztere bei der trocknen Destillation das bei 140° schmelzende Phenylendiamin liefert. Das Bariumsalz dieser Säure krystallisirt in fast ganz weissen, sechseitigen, länglichen Blättchen, welche auch in heissem Wasser schwer und sehr schwer löslich in

[1]) Liebig's Annal. 158, 244.
[2]) Proc. Lond. R. Soc. Vol. XIX, 415.
[3]) $CO_2^5 H$ bei 1.

Digitized by Google

kaltem sind. Seine Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande entspricht der Formel $(C_7 H_3 (NO_2)_2 O_2)_2 Ba, 4 H_2 O$. Das Krystallwasser entweicht schon bei 115° vollständig.

1. 2. 4 Dinitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$.

Diese Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, weissen, stark glänzenden, spröden Nadeln, oder beim langsamen Krystallisiren in grossen, mitunter wohl zollangen, rhombischen Tafeln oder Prismen. Bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse verhält sie sich sehr ähnlich der zuvor beschriebenen Säure, mit welcher sie auch die Eigenschaft gemein hat, unter kochendem Wasser zu schmelzen. Ihr Schmelzpunkt, im Haarröhrchen genommen, wurde bei 179° gefunden, liegt also sehr nahe demjenigen der vorhergehenden Säure. Ganz bestimmt aber unterscheidet sie sich von letzterer durch ihr ganz verschiedenes Verhalten bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure. Sie liefert dabei nämlich keine Diamidosäure, sondern wird sofort unter Kohlensäure-Entwicklung in das bei 63° schmelzende Phenylendiamin übergeführt. Das Bariumsalz dieser Säure ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt in weissen, rhombischen oder sechsseitigen Tafeln, die im luftrocknen Zustande die Formel

$$(C_7 H_3 (NO_2)_2 O_2)_2 Ba + 3 H_2 O$$

besitzen, und deren Krystallwasser erst gegen 180° vollständig austrieben wird.

Ich bin der Ansicht, dass die oben beschriebene Säure identisch ist mit derjenigen, welche Tiemann und Judson durch Oxydation des Dinitrotoluols erhielten [1]). Soweit nämlich die letztere untersucht ist, stimmen deren Eigenschaften mit denjenigen meiner Säure fast genau überein. So besonders auch in ihrem Verhalten gegen Zinn und Salzsäure, wobei sie, wie diese, wie Wurster gezeigt [2]) hat, ohne vorherige Bildung einer Diamidosäure, eine Umsetzung in Kohlensäure und das bei 63° schmelzende Phenylendiamin erleidet.

1. 2. 6 Dinitrobenzoesäure $C_7 H_4 (NO_2)_2 O_2$.

Diese Säure wird von kochendem Wasser in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Erkalten der kochend gesättigten Lösung erstarrt dieselbe zu einem Brei feiner, verfilzter, weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 202° liegt, also genau bei derselben Temperatur, wie diejenige der gewöhnlichen, Cahours'schen, Dinitrobenzoesäure. Unter kochendem Wasser schmilzt dieselbe nicht. Sie schmeckt, wie auch die übrigen Dinitrobensoesäuren, intensiv bitter. Besonders charakteristisch ist das Verhalten dieser Säure in höherer Temperatur.

---

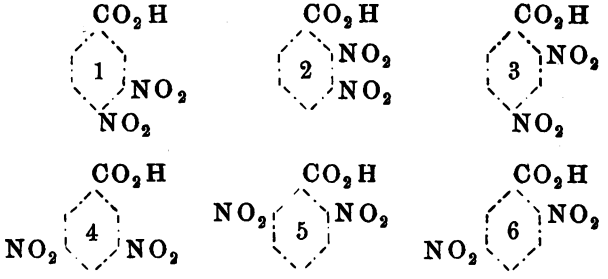
[1]) Diese Berichte III, 228.
[2]) Ebendaselbst VII, 148.

Digitized by Google

Unterwirft man dieselbe nämlich der trocknen Destillation, so wird sie gerade auf in Kohlensäure und Dinitrobenzol gespalten. Das so sich bildende Dinitrobenzol halte ich für identisch mit dem gewöhnwöhnlichen Dinitrobenzol, indem es damit, abgesehen davon, dass es einige Grade höher schmilzt, nämlich bei 90°, in allen seinen Eigenschaften vollständig übereinstimmt. Durch Zinn und Salzsäure wird es in das bei 63° schmelzende Phenylendiamin verwandelt. Unterwirft man die in Rede stehende Dinitrobenzoesäure selbst der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, so wird sie ebenfalls unter Entwickelung von Kohlensäure sofort in dieses Phenylendiamin abgeführt. Sie verhält sich also in dieser Beziehung genau so, wie die zuvor beschriebene Dinitrobenzoesäure.

Was das Bariumsalz dieser Säure anbelangt, so ist dieses durch seine grosse Löslichkeit selbst in kaltem Wasser ausgezeichnet. Erst nachdem man seine wässrige Lösung bis zum Syrup eingedampft hat, kann es zur Krystallisation gebracht werden. Es bildet weisse Nadeln, die im lufttrocknen Zustande nach der Formel $(C_7 H_3 (NO_2)_2 O_2)_2 Ba + 2H_2 O$ zusammengesetzt sind. Um das Krystallwasser auszutreiben, darf man nicht wohl über 130° erhitzen, indem es sich in höherer Temperatur in derselben Weise wie die freie Säure in Kohlensäure und Dinitrobenzol spaltet. Ja schon beim Einkochen seiner wässrigen Lösung erleidet ein geringer Theil desselben diese Umsetzung.

Der Benzolformel von Kekulé gemäss, die hier in Anwendung gebracht ist, sind nur 6 isomere Dinitrobenzoesäuren denkbar, wie aus den folgenden Figuren ersichtlich ist[1]):

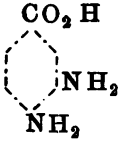


Vier von diesen sind nunmehr bereits bekannt, nämlich die drei oben erwähnten, welche ich nach den Figuren 3, 5 und 6 constituirt betrachte, und ausserdem die gewöhnliche Cahours'sche Dinitro-

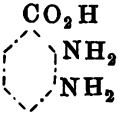
[1]) Ganz dieselben Formeln für die verschiedenen möglichen Dinitrobenzoesäuren, beziehungsweise der daraus sich ableitenden Diamidosäuren, finden sich auch in einer mir eben zugegangenen interessanten Abhandlung von H. Salkowski. Liebig's Ann. 173, 66.

Digitized by Google

benzoesäure, deren Constitution durch die Formel 4 auszudrücken ist. Obwohl nun hiernach noch zwei isomere Dinitrobenzoesäuren der Darstellung bedürfen, nämlich die den Figuren 1 und 2 entsprechenden, so sind doch deren betreffende Diamidobenzoesäuren schon seit längerer Zeit bekannt. Es sind dieses nämlich die von mir[1]) als Beta- und Gamma-Diamidobenzoesäure beschriebenen Säuren, deren Formeln ohne Zweifel die folgenden sind.



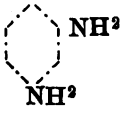
Beta-Diamido-benzoesäure.



Gamma-Diamido-benzoesäure.

Es ist hier wohl nicht nöthig, weiter auseinanderzusetzen, dass alle die im Obigen gegebenen Formeln mit der Bildungsweise und den Umsetzungen dieser Säuren im vollsten Einklange stehen. Was namentlich die Umsetzungen anbelangt, so ist die Ueberführung dieser Säuren in die drei isomeren Phenylendiamine von besonderem Interesse, indem dadurch zugleich der unumstössliche Beweis geliefert wird, dass die für die letztern neuerdings, namentlich von V. Meyer, Wurster und Salkowski aufgestellten Constitutionsformeln, unbedingt richtig sind. Diesen Chemikern gemäss nehmen die Amidogruppen in den Phenylendiaminen die folgenden Stellungen ein.

Orthophenylendiamin bei 99° schmelzend.



Metaphenylendiamin bei 63° schmelzend.

Paraphenylendiamin bei 140° schmelzend.

Vergleicht man zunächst die Formel des Orthophenylendiamins mit denjenigen der isomeren Dinitrobenzoesäuren, so ergiebt sich ohne Weiteres, dass nur zwei von denen, nämlich die mit 1 und 2 bezeichneten, dasselbe zu liefern im Stande sind. Wenn es nun auch, da ja diese beiden Dinitrosäuren noch gar nicht existiren, bisher noch nicht möglich war, diese Ueberführung zu bewirken, so haben doch frühere Beobachtungen von mir[2]) bereits dargethan, dass dieses Orthophenylendiamin aus den diesen beiden Dinitrosäuren entsprechenden Diamidosäuren (Beta- und Gamma-Diamidobenzoesäure) mit Leichtigkeit erhalten werden kann.

---

[1]) Diese Ber. V, 192.
[2]) Diese Ber. V, 201.

Digitized by Google

Ganz in derselben Weise ist ersichtlich, dass zur Bildung des Metaphenylendiamins drei verschiedene isomere Dinitrobenzoesäuren Veranlassung geben können, nämlich die den Figuren 3, 4 und 5 entsprechenden, und in Wirklichkeit ist es auch von Wurster und Ambühl[1]) und von mir[2]), aus diesen Säuren erhalten werden.

Was schliesslich noch das Paraphenylendiamin betrifft, so ist dessen Entstehung nur aus einer einzigen, nämlich der mit 6 bezeichneten Dinitrobenzoesäure denkbar, woraus es auch, wie aus dem Obigen ersichtlich ist, in der That entsteht.

Dass die hier mitgetheilten Betrachtungen auch darüber keinen Zweifel mehr bestehen lassen, dassin dem gewöhnlichen Dinitrobenzol die Nitrogruppen die Metastellung (1. 3) einnehmen, ist von selbst verständlich.

---

356. Eug. Sell und G. Zierold: Ueber Isocyanphenylchlorid.

(Erste Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXI.)

Während Chlor auf reines Phenylsenföl so stark einwirkt, dass ein genaues Studium der Reactionsphasen sehr erschwert wird, lässt sich letzteres erreichen, wenn man das Element mit einer verdünnten Lösung des Phenylsenföls in Berührung bringt. Anfangs wählten wir als Verdünnungsmittel absoluten Aether, fanden aber sehr bald, dass die gleichzeitig entstehenden Chlorsubstitutionsproducte desselben zu secundären Reactionen Veranlassung gaben, welche den Vorgang verdunkelten, und wir ersetzten daher den Aether zunächst durch vierfach Chlorkohlenstoff, dann durch das ebenso dienliche und leichter zu beschaffende Chloroform.

Durch eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volum Chloroform leiteten wir während 7 — 10 Stunden einen langsamen Chlorstrom. Das Gas wurde völlig absorbirt, während die Lösung eine dunkelbraune Farbe annahm; gleichzeitig erwärmte sie sich und wurde desshalb durch Einsenken in kaltes Wasser gekühlt. Während längerer Zeit wurde keine Entwickelung von Chlorwasserstoff beobachtet, während dieses Gas gegen Ende der Operation, wenn auch nicht in reichlicher Menge, bemerkt werden konnte.

Wir liessen die Einwirkung des Chlors so lange fortdauern, bis die über der Flüssigkeit stehende Luftschicht gelb erschien. Das Product wurde zunächst zur Entfernung des Chloroforms und des gebildeten Chlorschwefels im Wasserbade, dann vorsichtig auf einem

---

[1]) Diese Ber. VII, 148 und VII, 213.

[2]) Vgl. oben.

Digitized by Google

Drahtnetze im Wasserstoffstrom abdestillirt, wobei der bei weitem grösste Theil bei einer zwischen 195 und 215° liegenden Temperatur überging, während in der Retorte eine harzige, von der theilweisen Zersetzung des Products herrührende Masse zurückblieb.

Eine öfter wiederholte Fractionirung ergab eine schwere, bei 211 — 212° constant siedende Flüssigkeit von stechendem, äusserst unangenehmem, die Schleimhäute des Schlundes, der Nase und der Augen heftig reizenden Geruch, die eine gelbliche Farbe hatte.

Die mit dieser Substanz ausgeführten Analysen, sowohl die Kohlenstoff- und Wasserstoff- als die Chlorbestimmung führen auf die Formel

$$C_7 H_5 N Cl_2 = C_6 H_5 - N = C\begin{matrix} Cl \\ Cl, \end{matrix}$$

so dass man die Entstehung dieses Körpers aus dem Phenylsenföl durch die Gleichung

$$C_6 H_5 NCS + 4 Cl = C_6 H_5 NCCl_2 + SCl_2$$

ausdrücken kann.

Das Chlor entzieht also zur Bildung dieses Körpers, für den wir den Namen Isocyanphenylchlorid vorschlagen, dem Phenylsenföl den Schwefel unter Bildung von Chlorschwefel, indem an die Stelle des Schwefelatoms zwei Chloratome treten.

Das Isocyanphenylchlorid zeigt sich in Berührung mit andern Körpern in hohem Grade reactionsfähig.

Schon einfaches Zusammenbringen desselben mit Eisessig, Anilin, Alkohol, Silberoxyd u. s. w. genügt, um die heftigste Einwirkung hervorzubringen.

Es möge uns im Folgenden gestattet sein, auf die Art der Reaction in den einzelnen Fällen näher einzugehen.

Isocyanphenylchlorid und Eisessig.

Schon beim Vermischen von Eisessig und Isocyanphenylchlorid zerlegt sich letzteres unter starker Entwickelung von Wärme; es entweicht Salzsäure und ein anderes Gas, das sich leicht als Kohlensäure erkennen liess.

Nachdem die Reaction schliesslich noch durch Erhitzen zu Ende geführt worden war, wurde der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt und lieferte weisse, glänzende, bei 111—112° schmelzende Blättchen von Acetanilid.

Wir waren anfangs der Ansicht, dass sich neben dem Acetanilid Phosgengas nach der Gleichung

$$C_6 H_5 NCCl_2 + C_2 H_4 O_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_2 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} N + COCl_2$$

Digitized by Google

bilde, und dass Salzsäure und Kohlensäure secundäre Zersetzungsproducte des Phosgengases mit kleinen Mengen Wassers in der Essigsäure seien; auch suchten wir für diese Ansicht eine Bestätigung zu gewinnen, in dem wir das vermeintliche Phosgengas in Anilin einleiteten, um letzteres in Diphenylharnstoff zu verwandeln.

Diese Versuche zeigten aber, dass sich bei der Einwirkung der flüchtigen Reactionsproducte auf Anilin nicht Diphenylharnstoff, sondern Acetanilid bilde. Es musste also Acetylchlorid unter diesen Producten vorhanden sein.

Der Nachweis des Auftretens der letzteren Substanz gelang uns auch, indem wir Isocyanphenylchlorid in einem mit Kühler verbundenen Kölbchen auf Eisessig einwirken liessen. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit hatte in der That die Eigenschaften des Acetylchlorids und wurde zum Ueberfluss noch durch Behandeln mit Alkohol in Essigäther übergeführt.

Die Einwirkung des Isocyanphenylchlorids erfolgt demnach in zwei Phasen:

Zunächst liefert 1 Mol. Isocyanphenylchlorid mit 1 Mol. Essigsäure Salzsäure, Chloracetyl und Phenylcyanat:

$$C_6H_5NCCl_2 + C_2H_4O_2 = HCl + C_2H_3OCl + C_6H_5NCO,$$

Salzsäure und Acetylchlorid gehen über, während sich das Phenylcyanat mit einem zweiten Mol. Essigsäure zu Kohlensäure und Acetanilid umlagert:

$$C_6H_5NCO + C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + CO_2.$$

Isocyanphenylchlorid und Silberoxyd.

Bringt man scharf getrocknetes Silberoxyd mit Isocyanphenylchlorid zusammen, so tritt eine Reaction ein, die so heftig ist, dass ein Theil der Masse verkohlt. Hierbei macht sich augenblicklich der stechende Geruch des Phenylcyanats bemerklich:

$$C_6H_5NCCl_2 + Ag_2O = 2\,AgCl + C_6H_5NCO.$$

Zur Bestätigung wurde das vom Silberoxyd abdestillirte Product mit Ammoniak und Anilin zusammengebracht, wodurch augenblicklich der entsprechende Mono- resp. Diphenylharnstoff mit allen Eigenschaften, die diese Körper auszeichnen, gebildet wurde.

Isocyanphenylchlorid und Schwefelwasserstoff.

Da durch Einwirkung von Chlor auf Phenylsenföl an die Stelle von einem Schwefel- zwei Chloratome treten, lag der Gedanke nahe zu versuchen, ob es umgekehrt möglich sei, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Isocyanphenylchlorid wieder zum Phenylsenföl

Digitized by Google

zurückzukehren. Der Versuch hat unsere Voraussetzung vollständig bestätigt.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch Isocyanphenylchlorid, so bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ Phenylsenföl zurück:

$$C_6H_5NCCl_2 + H_2S = C_6H_5NCS + 2HCl.$$

Damit schien zugleich auch ein Weg angedeutet, durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Isocyanphenylchlorid zu einem Senföl zu gelangen, das an Stelle von Schwefel Selen enthalte. Ein von uns in diesem Sinne angestellter Versuch ergab aber bis jetzt nur negative Resultate.

Isocyanphenylchlorid und Anilin.

Bringt man Isocyanphenylchlorid und Anilin zusammen und erwärmt nur einen Augenblick, so hat eine äusserst heftige Einwirkung statt, indem die ganze Masse zu einem gelbbraunen Harze erstarrt.

Letzteres wurde aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt und lieferte kleine weisse Krystallblättchen.

Dieselben bilden das chlorwasserstoffsaure Salz einer Base, die aus der Lösung durch Ammoniak in Freiheit gesetzt, als weisse harzige Masse erschien.

Da sich der Reinigung der freien Base grosse Schwierigkeiten in den Weg stellten, mussten wir von einer Analyse derselben absehen und uns mit derjenigen des aus Alkohol und Salzsäure durch Umkrystallisation gereinigten chlorwasserstoffsauren Salzes begnügen.

Kohlenstoff- und Wasserstoff- sowie Chlorbestimmung führten für die Base zu der Formel

$$C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5NC\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}$$

und wird ihre Entstehung alsdann durch die Gleichung

$$C_6H_5NCCl_2 + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5NC\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases} + 2HCl$$

versinnlicht.

Aus der Formel wird ersichtlich, dass wir es hier mit einem Isomeren des Triphenylguanidins zu thun haben. Das salzsaure Salz schmilzt bei 207° und hält, bei 100° getrocknet ein halbes Mol. Wasser zurück, das es bei 120° verliert.

Isocyanphenylchlorid und Wasser.

Während Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ohne bemerkenswerthe Einwirkung auf Isocyanphenylchlorid ist, bildet sich bei der Digestion beider Körper im zugeschmolzenen Rohr bei 100° eine weisse Krystallmasse, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, die

Digitized by Google

charakteristischen langen Nadeln des Diphenylharnstoffs liefert, dessen Identität durch die Analyse festgestellt wurde.

Die Reaction geht offenbar hier in zwei Phasen vor sich. Zunächst entsteht aus Isocyanphenylchlorid und Wasser Salzsäure und Phenylcyanat:

$$C_6H_5NCCl_2 + H_2O = C_6H_5NCO + 2HCl.$$

Letzteres fixirt weiter ein Mol. Wasser unter vorübergehender Bildung von Phenylcarbaminsäure:

$$C_6H_5NCO + H_2O = CO\begin{cases}OH\\NHC_6H_5,\end{cases}$$

welche sich dann unter Austritt von Kohlensäure und Wasser in Diphenylharnstoff umsetzt:

$$2\,CO\begin{cases}OH\\NHC_6H_5\end{cases} = H_2O + CO_2 + CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_6H_5.\end{cases}$$

In der Mutterlauge fanden sich nicht unbeträchtliche Mengen von salzsaurem Anilin, die von der Einwirkung eines anderen Theils des Phenylcyanats auf Wasser herrührten

$$C_6H_5NCO + H_2O = C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

Isocyanphenylchlorid und Alkohol.

Alkohol wirkt auf Isocyanphenylchlorid mit solcher Heftigkeit ein, dass man die Reaction nur mit Schwierigkeit zu mässigen im Stande ist.

Es entweicht Salzsäure und ein Gas, welches mit grün gesäumter Flamme brennend, sich als Chloräthyl herausstellte.

Das Hauptproduct der Reaction ist das Urethan der Phenylreihe:

$$CO\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_5.\end{cases}$$

Zur Bestätigung wurde das Urethan mit Phosphorsäureanhydrid destillirt und lieferte hierbei, unter Alkoholabspaltung, Phenylcyanat:

$$CO\begin{cases}OC_2H_5\\NHC_6H_5\end{cases} - C_2H_6O = C_6H_5NCO.$$

Das Phenylcyanat wurde durch Ammoniak und Anilin in die entsprechenden Harnstoffe umgewandelt.

Die Erklärung der Bildungsweise des erwähnten Körpers möchte folgende sein. Alkohol und Isocyanphenylchlorid liefern zunächst Chloräthyl, Salzsäure und Phenylcyanat.

$$C_6H_5NCCl_2 + C_2H_5OH = C_6H_5NCO + C_2H_5Cl + HCl.$$

Das Phenylcyanat fixirt zur Bildung des Urethans dann ein zweites Molecul Alkohol.

$$C_6H_5NCO + C_2H_5OH = CO\begin{cases}OC_2H_5\\NH.C_6H_5.\end{cases}$$

Bis zu diesem Puncte ist die Einwirkung des Alkohols auf das Isocyanphenylchlorid durchaus derjenigen des Wassers auf denselben Körper analog. Während aber beim Alkohol die Reaction hier unter Bildung des beständigen Urethans der Phenylreihe aufhört, geht sie

Digitized by Google

beim Wasser noch einen Schritt weiter, indem die nicht stabile Phenylcarbaminsäure eine weitere Umsetzung in Diphenylharnstoff, Wasser und Kohlensäure erleidet.

Ein mit Methylalkohol angestellter Versuch ergab Resultate die mit dem Aethylakohol ausgeführten vollkommen analog waren.

Auch das Verhalten des Isocyanphenyls gegen Ammoniak haben wir in das Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Digerirt man Isocyanphenylchlorid mit wässerigem Ammoniak, so erstarrt die Masse erst nach längerer Zeit zu einem indifferenten Harz, das, in heissem Alkohol gelöst, durch Wasser wieder ausgefällt werden kann.

Die Analyse dieses Körpers hat bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben.

Die beschriebenen Versuche wurden mit einem Isocyanphenylchlorid ausgeführt, das durch wiederholte Destillation gereinigt worden war.

Als wir eine neue Probe, in der nur der Chlorschwefel und das Chloroform entfernt waren, mit wässerigem Ammoniak digerirten, bemerkten wir ebenfalls das Auftreten des harzigen Körpers, der in allen Eigenschaften mit denen des aus reinem Isocyanphenylchlorid erhaltenen übereinstimmte.

Dagegen setzten sich nach dem Erhalten der das Harz umgebenden Flüssigkeit schöne weisse Krystallblättchen ab, die mit Leichtigkeit rein dargestellt werden konnten.

Die nach allen Seiten sorgfältig ausgeführte Analyse ergab die Formel:

$$C_7 H_7 N_2 ClO = C_6 H_4 Cl NC \begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases}.$$

Also Isocyanphenylchlorid in dem an die Stelle von einem Chlor die OH-Gruppe, an die Stelle des andern die NH_2-Gruppe getreten ist, während andererseits ein Wasserstoff des Phenylkerns durch Chlor ersetzt ist.

Die Entstehung dieses Körpers lässt sich nur unter der Annahme der Einwirkung von Wasser und Ammoniak auf ein gechlortes Isocyanphenylchlorid erklären:

$$C_6 H_4 Cl NC\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + H_3 N + H_2 O = C_6 H_4 Cl NC\begin{cases} OH \\ NH_2 \end{cases} + 2\,HCl.$$

Eine willkommene Bestätigung unserer Ansicht fanden wir in der Thatsache, dass der beschriebene Körper bei der Destillation mit festem Kaliumhydrat Chloranilin lieferte, dessen Identität nach allen Seiten hin festgestellt wurde.

Digitized by Google

$$C_6H_4ClNC\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + H_2O = C_6H_4ClNH_2 + CO_2 + H_3N.$$

Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche geben ein Bild von der Einwirkung des Chlors auf Phenylsenföl.

Lässt man beide Körper in der Kälte auf einander wirken, so bemächtigt sich das Chlor des Schwefels, indem ein Körper entsteht, den man als Phenylsenföl bezüglich Phenylcyanat auffassen kann, in welchem an die Stelle von 1 At. Schwefel bez. 1 At. Sauerstoff 2 At. Chlor getreten sind, ein Körper dessen eminente Reactionsfähigkeit sich schon beim Anblick seiner Formel erklärt.

Dabei bleibt aber die Einwirkung nicht stehen, denn das Auftreten von Chlorwasserstoff sowie die Untersuchung des zuletzt beschriebenen Körpers zeigen, dass sich die Einwirkung des Chlors auch auf den Phenylkern erstrecken kann, und möchte es nicht unwahrscheinlich sein, dass unter günstigen Bedingungen, z. B. durch Einwirkung von Chlor auf Isocyanphenylchlorid in der Wärme schliesslich ein ganz wasserstofffreies Product darzustellen sein möchte.

Wir sind mit dahin zielenden Versuchen beschäftigt, ebenso wie wir das Verhalten des Broms und Jods gegen Phenylsenföl zu untersuchen beabsichtigen.

Wir behalten uns im Allgemeinen die weitere Untersuchung des Isocyanphenylchlorids vor.

---

357. A. Brückner: Ueber einige Nitroderivate des Sulfocarbanilids.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXII.)

Die Darstellung des von mir bereits früher[1]) beschriebenen Dinitrosulfocarbanilids kann sehr beschleunigt werden, wenn man nach der Methode von Merz und Weith, ein Mol. Kaliumhydroxyd auf ein Mol. Nitranilin in der alkoholischen Lösung von Nitranilin (aus Dinitrobenzol) und Schwefelkohlenstoff hinzusetzt. Es ist dabei nur darauf zu achten, dass der Schwefelkohlenstoff stets im Ueberschuss vorhanden sei, da sonst das Alkali eine zersetzende Wirkung auszuüben scheint. Nach beendeter Reaction wird der überschüssige Schwefelkohlenstoff verdampft und die alkoholische Lösung in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, wobei sich der Körper, gemengt mit Schwefel, als gelbes Pulver abscheidet. Nach einigen Krystallisationen aus Alkohol erhält man ihn rein.

Mit Salzsäure digerirt, spaltet er sich leicht in Nitranilin und in einen braunen, harzartigen Körper, der das schon lange gesuchte Ni-

[1]) Diese Ber. VI, 1103.

Digitized by Google

trophenylsenföl sein muss. Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, aus diesem Harze einen reinen Körper zu erhalten, doch gedenke ich diese Versuche fortzusetzen. Ich versuchte sodann, zu einem zweifach nitrirten Carbanilid durch Entschwefeln des Körpers mit Bleioxyd zu gelangen; der Versuch gab zwar das erwartete Resultat, doch auch hier gelang es mir nicht, einen vollständig reinen Körper zu erhalten. Das Dinitrocarbanilid $CO\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_4NO_2\end{matrix}$ wie es bis jetzt erhalten wurde, bildet kleine gelbe Nadeln von über 100° liegendem Schmelzpunkte. Das Mittel aus verschiedenen Analysen ergab 50.98 pCt. Kohlenstoff und 3.92 pCt. Wasserstoff, während die die Theorie 51.65 pCt. C. und 3.31 pCt. H. verlangt.

Auch die Entschwefelung in Gegenwart von Ammoniak, welche ein zweifach nitrirtes Diphenyl-Guanidin liefern musste, wurde vorgenommen. Die alkoholische Lösung vom Schwefelmetall abfiltrirt, hinterliess beim Eindampfen einen gelben Harzkuchen, aus dem mit verdünnter Salzsäure die Base ausgezogen werden konnte. Aus Alkohol einige Male umkrystallisirt, bildet sie kleine gelbe, glänzende Blättchen, die bei 190° schmelzen. Der Körper ist, wie alle diese Verbindungen kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Die Formel $CNH\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_4NO_2\end{matrix}$ verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch.
C_{13}	156	51.82	51.50
H_{11}	11	3.65	3.95
N_5	70	23.25	23.61
O_4	64	21.28	—
	301	100.00.	

Ausser dem Dinitrosulfoharnstoffe ist es mir gelungen, das entsprechende Mononitrosubstitutionsderivat darzustellen durch Erhitzen von Phenylsenföl und Nitranilin. Es werden äquivalente Mengen der beiden Körper zusammengeschmolzen und längere Zeit auf 100° erhitzt. Bei höheren Temperaturen verläuft die Reaction schneller, aber das erhaltene Product ist mehr durch harzartige Beimengungen verunreinigt. Nachdem die Reaction vollendet, wird der Körper durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Er krystallisirt schlecht, meistens in gelben Krusten, manchmal in kleinen Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 145°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, die mit der Formel

$$CS\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

übereinstimmen.

Digitized by Google

		Theorie.	Versuch.
C_{13}	156	57.14	56.80
H_{11}	11	4.03	4.32
N_3	42	15.38	15.61
S	32	11.72	—
O_2	32	11.73	—
	273	100.00.	

Dieser Körper, mit Bleioxyd entschwefelt, liefert ein in hellgelben Nadeln krystallisirtes, bei 187° schmelzendes Mononitrocarbanilid

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{13}	156	60.70	60.22
H_{11}	11	4.28	4.68
N_3	42	16.34	16.66
O_3	48	18.68	—
	257	100.00.	

Ferner gab dieser Körper, in Gegenwart von Ammoniak entschwefelt, eine gelbe krystallinische Base vom Schmelzpunkt 131 bis 132°, die ein Mononitrodiphenylguanidin: $C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NH\\NHC_6H_4NO_2\end{matrix}$ ist.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{13}	156	60.93	60.76
H_{12}	12	4.68	4.81
N_4	56	21.87	—
O_2	32	12.52	—
	256	100.00.	

Wird die Entschwefelung in Gegenwart von Anilin vorgenommen, so bildet sich gleichfalls eine Base, ein Mononitrotriphenylguanidin:

$$C\begin{matrix}NHC_6H_4NO_2\\NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

Sie ist ebenfalls ein gelber krystallinischer Körper. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, der das Platindoppelsalz der Base ist, wie eine Platinbestimmung beweist. Die Formel $(C_{19}H_{16}N_4O_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt:

	Theorie.	Versuch.
Pt	18.34	18.27.

Digitized by Google

Es ist durch diese Reactionen der Beweis geliefert, dass die Nitrosubstitutionsderivate des Sulfocarbanilids, abgesehen von kleinen durch die Natur der Nitrogruppen bedingten Abweichungen, sich ganz so verhalten, wie das Sulfocarbanilid selbst. Es stehen natürlich zahlreiche Isomeriefälle in Aussicht, je nachdem man das eine oder das andere der beiden Nitraniline zum Ausgangspunkt wählt. Ich werde mich zunächst der Aufsuchung des Nitrophenylsenföls zuwenden, da dieses unstreitig das interessanteste Nitroderivat der ganzen Gruppe ist.

---

358. George A. Smyth: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Aniline.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIII.)

Vor etwa anderthalb Jahren habe ich der Gesellschaft eine vorläufige Mittheilung über die Bildung der Sulfosäure des Dimethylanilins[1]) gemacht; im Laufe dieses Sommers habe ich diese Arbeit wieder aufgenommen und meine Versuche auf das Monomethylanilin und die äthylirten Aniline ausgedehnt. Im Allgemeinen bilden dieselben gut charakterisirte Sulfosäuren, die Reaction geht jedoch in keinem Falle so glatt von Statten wie bei dem Anilin selbst und mit der Anzahl der ersetzten Wasserstoffatome sowie mit dem Kohlenstoffreichthum der ersetzenden Gruppen verlangsamt sich die Einwirkung der Schwefelsäure und erfolgt die Bildung der betreffenden Säuren schwieriger und unvollkommener.

Monosulfosäure des Dimethylanilins.

Ungefähr 30 gr. Dimethylanilin wurden im Oelbad mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Schwefelsäure bei 180—190°, der Temperatur, bei welcher schweflige Säure anfängt sich zu entwickeln, andauernd erhitzt, bis eine Probe bei der Behandlung mit Natriumhydrat nur noch geringe Mengen der Base ausschied, ein Zeitpunkt der erst nach mehreren Stunden eintrat. Die erkaltete, fast schwarze, syrupartige Reactionsmasse wurde dann in kaltes Wasser gegossen und da sich weder sogleich noch nach längerem Stehen, selbst nicht nach starker Concentration, Krystalle absetzten, mit Bariumcarbonat behandelt. Mit Bleicarbonat lässt sich die freie Säure nicht ganz abstumpfen. Das Bariumsalz, von den gefärbten Nebenproducten durch zwei- oder dreimaliges Kochen mit Thierkohle gereinigt, und aus heisser, wässeriger Lösung krystallisirt, stellt hellglänzende durchsichtige Krystallplatten dar, die in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

---

[1]) Diese Berichte Bd. VI, S. 844.

Digitized by Google

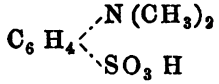
Es enthält 3 Molecule Wasser die bei 110° entweichen. Der Versuch zeigte in dem trocknen Salze 25.34 pCt. Barium. Nach der Formel:

$$(C_6 H_4 N (CH_3)_2 SO_3)_2 Ba$$

hätten 25.51 pCt. gefunden werden sollen.

Die freie Säure, durch Fällung des Bariums mittelst einer gewogenen Menge Schwefelsäure abgeschieden, mit Alkohol niedergeschlagen und aus Wasser umkrystallisirt, wird, zumal bei langsamem Krystallisiren, in schönen Blättern erhalten.

Die Zusammensetzung der freien Säure ist:



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	47.76	48.24
Wasserstoff	5.47	5.71.

Bei der Krystallisation aus Wasser nimmt sie 1 Molecul Wasser auf, welches bei 110° entweicht. Der Versuch ergab einen Wasserverlust von 8.93 pCt. Die Theorie verlangt 8.95 pCt. Sie schmilzt bei 149—150° (uncorr.) unter Aufblähung und Zersetzung, und verbrennt mit russender Flamme, eine schwer verbrennliche Kohle hinterlassend. Mit den Alkalien und alkalischen Erden, auch mit einigen schweren Metallen bildet sie ausserordentlich schön krystallisirende Verbindungen, die sämmtlich Wasser enthalten und mit Ausnahme des Ammoniumsalzes in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Mit Bleicarbonat behandelt liefert sie schöne krystallinische Nadeln, mit Kupfercarbonat das betreffende Kupfersalz, welches sich jedoch leicht reducirt. Mit Silbercarbonat, oder Silbernitrat und Ammoniak behandelt, giebt sie eine klare Lösung des Silbersalzes, woraus sich im trocknen, luftleeren Raum oder an der Luft Silber ausscheidet ohne dass das Salz auskrystallisirt.

Dimethyldisulfanilsäure. Versuche, diese Säure zu erhalten sind nicht gelungen. Dimethylsulfosäure war längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure behandelt worden. Das aus dem Reactionsproduct dargestellte Bariumsalz zeigte indessen sämmtliche Eigenschaften des monosulfosauren Salzes. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure lieferte 47.99 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche mit den theoretischen Werthen der Monosulfosäure zusammenfallen. Vielleicht gelingt es die Disulfosäure durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure zu erhalten.

Monosulfosäure des Monomethylanilins.

Der Versuch, diesen Körper darzustellen, gewann durch Bemer-

Digitized by Google

kungen an Interesse, welche Hr. Armstrong[1]) kurz nach Veröffentlichung meiner vorläufigen Notiz über die eben beschriebene Säure, der chemischen Gesellschaft mitgetheilt hat. Er erwähnt zunächst, dass er sich gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Prevost mit demselben Gegenstande beschäftigte und dass die bisher erzielten Ergebnisse meine Resultate bestätigen. Hr. Armstrong theilt ferner mit, dass er bereits vor zwei Jahren ähnliche Versuche mit Monoäthylanilin angestellt, dass er aber in diesem Falle nicht die Sulfosäure der äthylirten Base, dagegen Sulfanilsäure in erheblicher Menge erhalten habe. Er schrieb diese Sulfanilsäurebildung einer Zersetzung des Aethylanilins zu und da sich unter den Reactionsproducten kein Aethylen wahrnehmen liess, so glaubte er die Umbildung durch die Gleichung:

$$N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{cases} + 2H_2SO_4 = N\begin{cases} C_6H_4HSO_3 \\ H \\ H \end{cases} + C_2H_5HSO_4 + H_2O$$

erklären zu dürfen.

Ich war begierig zu erfahren, ob bei dem analogen Versuche in der Methylreihe sich ähnliche Erscheinungen darbieten würden. Zur Darstellung der Monomethylverbindung bediente ich mich eines für sehr rein geltenden Methylanilins des Handels, welches nach einmaliger Rectification ganz constant bei 191—192° siedete und desshalb für nahezu anilinfrei gehalten werden konnte. Die Reaction verlief langsam und gerade wie früher bei dem Dimethylanilin. Nach dem Eingiessen in Wasser schied sich jedoch alsbald ein krystallinischer Körper aus, welcher sich nach dem Stehen vermehrte und durch die Analyse als Sulfanilsäure erkannt wurde. Der Sulfanilsäureformel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Kohlenstoff	41.62	41.68	41.67
Wasserstoff	4.05	4.31	4.42.

Die Analyse der Bariumsalzes ergab 28.42 pCt. Barium, das Bariumsalz der Sulfanilsäure enthält 28.48 pCt., das der Monomethylsulfanilsäure 26.91 pCt. Es schien daher, als ob das Methylanilin eine ähnliche Zersetzung erleide, wie sie Hr. Armstrong bei der entsprechenden Aethylverbindung beobachtet hatte und man daher annehmen dürfe, dass die Monosubstitute des Anilins der Schwefelsäure gegenüber eine geringere Beständigkeit zeigten als die zweifach substituirten Derivate. Allein eine nähere Untersuchung des angewendeten Methylanilins zeigte, dass es trotz des constanten Siedepunktes von 191 bis 192°, nicht unerhebliche Mengen von Anilin enthielt und dass die Bildung der Sulfanilsäure, in diesem Falle wenigstens, sich einfach

[1]) Armstrong, diese Berichte Bd. VI, S. 668.

Digitized by Google

durch die Gegenwart des nicht methylirten Anilins erklären liess. Die von der Sulfanilsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde daher auf lösliche Verbindungen geprüft und zu dem Ende mit Bariumcarbonat behandelt. Dabei bildete sich ein Bariumsalz welches in seinem Verhalten gegen Reagentien der entsprechenden Dimethylverbindung sehr ähnlich war. Jedenfalls hatten sich neben der Sulfanilsäure andere löslichere Körper gebildet, allein nicht in hinreichender Menge um eine erfolgreiche Untersuchung zu versprechen. Mittlerweile hatte Hr. Prof. Hofmann[1]) eine einfache Methode für die Darstellung vollkommen reinen Monomethylanilins aus der krystallisirten Acetverbindung angegeben und ich war auf diese Weise in den Stand gesetzt, meine Arbeit mit besserer Aussicht auf Erfolg wieder aufzunehmen. — Für den besonderen Zweck, welchen ich verfolgte, schien es kaum nothwendig, aus der schön krystallisirten Acetverbindung das Methylanilin erst in Freiheit zu setzen, denn es war anzunehmen, dass sich die Sulfosäure ebenso leicht unter Abspaltung von Essigsäure als von Wasser erzeugen würde. Methylacetanilid wird in der That von Schwefelsäure schnell angegriffen, indem schon bei 140—150° reichliche Mengen von Essigsäure entweichen. Bei höherer Temperatur tritt leicht Verkohlung ein, wesshalb es sich empfiehlt nicht über diese Temperatur hinauszugehen. Nachdem die Essigsäureentwicklung aufgehört hatte, ward die erkaltete Masse in Wasser gegossen, und da sich diesmal keine Spur einer festen Substanz zeigte, alsbald das Bariumsalz dargestellt. Nach dem Abfiltriren des Bariumsulfats schieden sich aus der noch heissen Lösung kleine Mengen eines rein weissen, stark glänzenden krystallinischen Productes aus, welches, da es sich beim Abdampfen der Flüssigkeit nicht vermehrte, von derselben getrennt wurde. Es zeigte ein von dem des früher beobachteten Bariumsalzes ganz abweichendes Verhalten, in sofern es sich namentlich in heissem sowohl als in kaltem Wasser sehr schwerlöslich erwies. Das Filtrat wurde beinahe zur Trockne verdampft, die Lösung mit Alkohol versetzt und das ausgeschiedene Salz umkrystallisirt. Zur vollständigen Reinigung desselben ist mehrfaches Umkrystallisiren mit Thierkohle erforderlich; unter allen Umständen ist eine blassrothe Färbung der Lösung schwer zu entfernen, aus welcher sich indessen das reine Salz in weissen Blättern ausscheidet. Es handelt sich hier offenbar um zwei absolut verschiedene Substanzen, wie dies auch die Analyse auf das entschiedenste darthut. Das schwer lösliche Bariumsalz gehört in der That der Disulfomethylsäure (Methionsäure) an, welche, wie man weiss, von Buckton und Hofmann[2]) unter ganz ähnlichen Bedingungen, nämlich durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Acetamid oder

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 523.
[2]) Buckton u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 163.

Digitized by Google

Acetonitril, erhalten wurde. Es ist offenbar ein secundäres Product welches der Einwirkung der Schwefelsäure auf die aus der Acetverbindung frei werdende Essigsäure seine Entstehung verdankt. Die Bariumbestimmung in dem scharf getrockneten Salze ergab 43.78 pCt. Barium, die Formel:

$$CH_2\,Ba\,(SO_3)_2$$

verlangt 44.05 pCt. Barium. Das zweite, leicht lösliche Salz gehört der Sulfosäure des Monomethylanilins an, deren Darstellung in Aussicht genommen war. Die Analyse dieses Salzes ergab für das Krystallwasser enthaltende 25.8 pCt., für das wasserfreie, durch Fällung mit Schwefelsäure 26.84 pCt., durch Glühen 26.83 pCt. Barium, bei der Krystallwasserbestimmung wurden 3.48 pCt. und 3.51 pCt. Wasser erhalten. Die Formel

$$(C_6\,H_4\,NHCH_3\,SO_3)_2\,Ba + H_2\,O$$

verlangt 25.99 pCt. Barium und 3.41 pCt. Wasser. Dem wasserfreien Bariumsalze entsprechen 26.92 pCt. Barium.

Die aus dem Bariumsalze dargestellte Säure ist der beschriebenen Dimethylverbindung in ihrem Verhalten gegen Reagentien ganz analog, sie enthält kein Krystallwasser, zersetzt sich bei 182° ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt beim Glühen eine ziemlich leicht verbrennliche Kohle. Die Formel

$$C_6\,H_4\begin{cases} NH\,.\,CH_3 \\ SO_3\,H \end{cases}$$

verlangt 44.92 pCt. Kohlenstoff und 4.81 pCt. Wasserstoff. Bei der Analyse wurde 44.59 pCt. Kohlenstoff und 5.16 pCt. Wasserstoff erhalten.

Die Sulfosäure des Methylanilins liefert mit den Basen schön krystallisirte Salze, die ausserordentlich leicht löslich sind. Das Bleisalz scheidet sich aus der wässerigen Lösung in mikroskopischen Krystallen ab. Gegen Silber verhält sie sich wie Dimethylsulfanilsäure.

Ein Versuch, die Disulfosäure darzustellen wurde nicht gemacht.

Monosulfosäure des Monoäthylanilins.

Es schien mir jetzt von besonderem Interesse, auch das Verhalten der Aethylaniline gegen Schwefelsäure zu studiren, denn nach den bereits mitgetheilten Ergebnissen musste sich die Frage aufwerfen, ob die von Hrn. Armstrong bei der Behandlung von Aethylanilin mit Schwefelsäure beobachtete Sulfanilsäure nicht wohl ebenfalls der Verunreinigung des angewandten Aethylanilins mit unverändertem Anilin ihre Entstehung verdankt haben möge. Dies schien in der That um so wahrscheinlicher, da er einer näheren Untersuchung seines Filtrats nicht gedenkt.

Um ein möglichst reines Product zu erhalten, habe ich mir selber

Digitized by Google

das Monoäthylanilin aus Anilin und Jodäthyl dargestellt und dasselbe durch fractionirte Destillation gereinigt, bis es zwischen 202° und 204° siedete. Es enthielt gleichwohl noch etwas Anilin, allein ich durfte hoffen, dieses durch die wahrscheinlich sehr verschiedene Löslichkeit der beiden Sulfoverbindungen leicht trennen zu können. 25 gr. Aethylbase wurde unter gleichen Bedingungen, wie früher die Methylverbindung, mit überschüssiger Schwefelsäure erhitzt. Die Reaction erfolgte nur langsam und schwierig. Erst bei einer Temperatur von 190° schien die Säure das Aethylanilin anzugreifen. Bei 200° entwickelten sich schwefligsaure Dämpfe unter ziemlich starker Zersetzung. Erst nach einigen Tagen schien die Reaction einigermaassen vollendet zu sein. Die zähe, fast harte Masse löste sich bei der Behandlung mit Wasser fast vollständig auf, auch zeigten sich nur Spuren von Sulfanilsäure, so dass also eine Zersetzung, wie sie Hr. Armstrong annimmt, in diesem Falle nicht stattgefunden hatte. Das mittelst Bariumcarbonat aus der Säure dargestellte Bariumsalz krystallisirte beim Abdampfen nicht aus. Mit Alkohol und Aether gefällt, lieferte die Lösung eine rothe, klebrige Masse, welche sich an der Luft noch dunkler färbte und auch durch längeres Waschen mit Alkohol und Aether nicht entfärbt werden konnte. In Wasser löste sie sich augenblicklich, eine dunkle, undurchsichtige Flüssigkeit bildend, welche weder durch Kochen noch durch Verdampfen mit Thierkohle, selbst bis zur Trockene, ihren Farbstoff verlor. Beim Wiederauflösen der trockenen Masse in Wasser ging alsbald der ganze Farbstoff wieder mit in Lösung. Auch durch Behandlung mit Eisessig und Thierkohle oder durch Fällung mit Bleiacetat und Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff, konnte das Salz nicht gereinigt werden. Erst nach wiederholter Fällung mit Alkohol und Aether, Abgiessen der ziemlich klaren, überstehenden Flüssigkeit, Umrühren und Auswaschen mit Alkohol gewann ich endlich ein immer noch leicht roth gefärbtes Pulver, welches für die Analyse geeignet schien. Diese ergab bei 130° einen Wasserverlust von 5.61 pCt. und für das wasserfreie Salz einen Bariumgehalt von 25.91 pCt. Die Formel

$$(C_6 H_4 NH(C_2 H_5) SO_3)_2 Ba$$

verlangt 25.51 pCt. Barium und für 2 Mol. Wasser berechnen sich 6.28 pCt. Nach diesen Zahlen schien das Salz noch etwas Sulfanilsäure zu enthalten und in der That schied sich auch bei der Darstellung der Säure, wobei noch etwas Farbstoff entfernt ward, eine kleine Menge dieser Säure aus. Die Darstellung der reinen Sulfosäure des Aethylanilins ist mir leider nicht gelungen, desshalb können auch die erzielten analytischen Zahlen nur als Annäherungswerthe gelten. Unter diesen Umständen empfahl es sich, den Versuch mit vollkommen anilinfreiem Aethylanilin zu wiederholen. Das Aethylanilin wurde desshalb mit gewöhnlicher Schwefelsäure so lange versetzt, bis sich keine

Digitized by Google

Spur von schwefelsaurem Anilin mehr ausschied und Chlorkalk kaum mehr eine Färbung erzeugte. Das Reactionsproduct, welches diesmal keine Spur Sulfanilsäure zeigte, wurde mit reinem Bariumcarbonat behandelt. Die Reactionen verliefen im Ganzen wie vorher. Das analysirte Salz war lichtroth gefärbt und verlor bei 150° 5.86 pCt. Wasser, welches 2 Mol. entspricht. Das Krystallwasser enthaltende Salz gab bei der Analyse 24.13 pCt. Barium, während die Formel

$$(C_6H_4NH(C_2H_5)SO_3)_2Ba + 2H_2O$$

23.91 pCt. erheischt. Auch aus diesem Salze gelang es indessen nur sehr schwer, auf die eben angeführte Weise eine für die Analyse geeignete Substanz zu erhalten, und auch hier wieder wurde die Bildung einer kleinen Menge von Sulfanilsäure beobachtet, welche aus der wässrigen Lösung auskrystallisirte. Die Analysen gaben folgende Zahlen, welche, obgleich sie für Wasserstoff nicht scharf sind, über die Zusammensetzung des Körpers keinen Zweifel lassen;

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	47.75	47.49	47.33
Wasserstoff	6.43	6.17	6.06.

Der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}NH.C_2H_5\\SO_3H\end{cases}$$

entsprechen folgende Werthe:

Kohlenstoff 47.76, Wasserstoff 5.47.

Die Säure zersetzt sich bei einer Temperatur von ungefähr 250°.

Monosulfosäure des Diäthylanilins.

Aus dem höher als 204° siedenden Aethylanilin stellte ich mir, durch weitere Einwirkung von Jodäthyl, reines Diäthylanilin dar. Die Reaction mit Schwefelsäure verläuft noch schwieriger als bei dem Monoäthylanilin. Selbst nach 5tägigem Erhitzen auf 200° bis 210°, bei welcher Temperatur sich ziemlich viel zersetzte, war sie noch keineswegs vollendet. Aussehen und Verhalten der gewonnenen Producte waren im Ganzen denen der Aethylverbindung analog. Die Säure liess sich sehr schwierig von Nebenproducten befreien. Durch Aether und Alkohol wurde sie als Oel gefällt, welches sich nicht fest erhalten liess. Bei der Fällung mit Alkohol allein, ballte sich die Säure zu einer klebrigen, zähen, harzartigen Substanz zusammen, während ziemlich viel in Lösung blieb. Ich fällte sie desshalb mit Aether, decantirte die farblose, überstehende Flüssigkeit, rührte sie dann sehr lange mit wenig Alkohol um, welcher nach und nach etwas Farbstoff aufnahm und erhielt endlich nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen ein schwach roth gefärbtes,

Digitized by Google

körniges Pulver. Analysirt wurden das Bariumsalz und die Säure selbst. Im trockenen Zustande hat das Bariumsalz die Formel:

$$(C_6 H_4 N (C_2 H_5)_2 SO_3)_2 Ba.$$

Dieser Formel entsprechen 23.1 pCt. Barium, die Analyse ergab 23.05 pCt. Barium. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, welche bei 125° entweichen. Gefunden wurde ein Verlust von 6.09 pCt; bei der Annahme von 2 Mol. hätten 5.72 pCt. verloren werden müssen.

Die Säure

$$C_6 H_4 \begin{cases} N (C_2 H_5)_2 \\ SO_3 H \end{cases}$$

enthält

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	52.4	52.02
Wasserstoff	6.55	6.85.

Die Säure erträgt eine Temperatur von 250°, über diese hinaus verkohlt sie.

Die beiden Sulfosäuren dieser Reihe geben mit Alkalien, alkalischen Erden und mit Bleioxyd krystallinische Verbindungen, die jedoch nicht gut charakterisirt sind. Die Silbersalze lassen sich auch hier nicht erhalten.

Versuche, Disulfosäuren der äthylirten Aniline darzustellen, wurden Angesichts der Schwierigkeit, auf welche man schon bei der Bildung von Sulfosäuren gestossen war, nicht angestellt.

---

359. A. Steiner: Ueber die Einwirkung des Anilins auf knallsaure Salze.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIV; vorgetragen vom Verfasser.)

Schon bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die Zersetzungsproducte der Isocyanursäure [1]), hatte ich die Beobachtung gemacht, dass, wenn man statt des Ammoniaks, ein Substitutionsproduct desselben — ich bediente mich des Anilins — auf Knallquecksilber bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt, die Reaction eine äusserst heftige wird, daher auch in anderem Sinne verlaufen muss, als dies bei dem Ammoniak der Fall ist. Es ist bekannt, dass Knallquecksilber in wässerigen Ammoniak sich mit Leichtigkeit löst; die Lösung setzt nach kurzer Zeit lebhaft glänzende Kryställchen, eine Verbindung des Knallquecksilbers mit Ammoniak ab, die beim Stoss, sowie beim Erhitzen mit äusserster Heftigkeit detoniren. Uebergiesst man lufttrockenes Knallquecksilber mit Anilin, so ist Anfangs keine Einwir-

[1]) Diese Berichte V, 381.

Digitized by Google

kung wahrzunehmen; es findet weder Lösung noch Erwärmung statt. Nach einiger Zeit jedoch färbt sich die Flüssigkeit aschgrau, dieselbe geräth alsdann in's Kochen, und die Reaction wird schliesslich so heftig, dass der grösste Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird, während im Rückstand metallisches Quecksilber und Kohle zu finden sind. Bei Anwendung grösserer Mengen Knallquecksilbers kann sogar Entzündung der Masse stattfinden.

Es war demnach klar, dass das Anilin tief in das Molecul des Knallquecksilbers eingreift, das Quecksilber metallisch abscheidet und den organischen Rest für eigene Zwecke verwendet. Die Wirkung des Anilins auf das Knallqueksilber lässt sich mit Leichtigkeit mässigen, und verläuft alsdann ruhig, und ohne Verlust, wenn man das Knallquecksilber in feuchtem Zustande anwendet und das Anilin mit seinem gleichen Volum Alkohol verdünnt. Man wendet auf 100 Gr. feuchtes, jedoch abgepresstes Knallquecksilber 100 Gr. Anilin an (1 Mol. Knallquecksilber, 3 Mol. Anilin), das mit dem gleichen Volum Alkohol verdünnt ist. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich tief grau, was von sich ausscheidendem Quecksilber herrührt: man lässt sie unter öfterem Umschütteln stehen, wobei fortwährend Quecksilberausscheidung, aber vollkommen ruhig von statten geht. Erst nach etwa einer halben Stunde tritt Erwärmung der Masse ein; man stellt alsdann das Gefäss in kaltes Wasser und schüttelt öfters, die Quecksilberabscheidung nimmt nun einen rascheren Verlauf, und ist vollendet, sobald die Masse kalt geworden. Der Augenblick, in welchem die Erwärmung der Masse eintritt, muss genau wahrgenommen und letztere rechtzeitig gekühlt werden, da trotz der Verdünnung mit Alkohol die Reaction noch so heftig werden kann, dass ein Theil der Flüssigkeit aus dem Gefässe geschleudert wird.

Das Reactionsproduct ist fein zertheiltes metallisches Quecksilber und eine dem amorphen Phosphor sehr ähnliche Masse. Dieselbe wird nun mit salzsäure-versetztem Wasser des Oefteren in der Wärme ausgezogen und filtrit. Das Filtrat wird mit Ammoniak behandelt, um gelöstes Quecksilber abzuscheiden, abermals mit Salzsäure angesäuert und zur Krystallisation abgedampft. Schon aus mässig concentrirter Lösung scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisirender Körper aus, der, mit etwas Kohle entfärbt und umkrystallisirt, leicht rein erhalten werden kann.

Der Körper ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich; er löst sich leicht in Alkohol und ziemlich leicht in Aether. Er ist neutral, verbindet sich weder mit Säuren, noch üben Alkalien eine Wirkung auf ihn aus. Auf Platinblech erhitzt schmilzt er, und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Sein Schmelzpunkt ist bei 149° gefunden worden. Im Wasser suspendirt und mit Chlorkalk versetzt, findet Erwärmung statt, es zeigt sich lebhafte Anilinreaction,

Digitized by Google

und nach einiger Zeit der heftige Geruch nach Chlorpikrin. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel:

$$C_7 H_8 N_2 O_2.$$

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_7	84	55.3	55.4	55.1	—	—
H_8	8	5.3	6.1	6.1	—	—
N_2	28	18.4	—	—	19.3	20.1
O_2	32	21.0	—	—	—	—
	152	100.0.				

Der Körper lässt sich als ein Anilin auffassen, in dem der eine Ammoniakwasserstoff durch die Gruppe ($CH_2 NO_2$) = Nitromethyl ersetzt ist; es wird ihm daher folgende Formel zukommen:

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ CH_2 (NO_2) \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Durch die Nitrogruppe sind die basischen Eigenschaften des Körpers, wie beim Nitranilin aufgehoben.

Aus den salzsauren Mutterlaugen dieses Körpers, sowie aus dem mit Ammoniak gefällten Quecksilberniederschlage lässt sich durch Auflösen des Letzteren in Salzsäure, Behandeln mit Schwefelwasserstoff in reichlichen Mengen noch ein basischer Körper gewinnen, der in schönen Blättchen krystallisirt, ein schwerlösliches salpetersaures Salz, ein leichtlösliches salzsaures, sowie auch ein Plantindoppelsalz giebt. Der Schmelzpunkt der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten Base liegt bei 146°. Die Analyse der Base selbst, sowie die des Platindoppelsalzes charakterisiren den Körper als Diphenylguanidin.

Die Formel

$$C_{13} H_{13} N_3$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	156	73.9	73.7
H_{13}	13	6.1	6.5
N_3	42	20.0	—
	211	100.0.	

In dem Platindoppelsalze wurden 22.9 und 23.4 pCt. Platin gefunden; die Theorie verlangt 23.6 pCt.

Die Base ist, wie Analyse und Schmelzpunkt andeuten, ein diphenylirtes Guanidin. Ich hatte Gelegenheit, den Körper mit einem Präparate aus der Sammlung des Hrn. Prof. Hofmann zu vergleichen und fand in jeder Beziehung eine vollständige Uebereinstimmung. Die Producte der Einwirkung des Anilins auf Knallquecksilber sind dem-

Digitized by Google

nach nitromethylirtes Anilin, Diphenylguanidin, und metallisches Quecksilber. Nimmt man nun nach den Untersuchungen Kekulé's an[1]), dass die Knallsäure ein nitrirtes Acetonitril, oder was dasselbe ist, ein Sumpfgas ist, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Gruppen (NO_2) und (CN) ersetzt sind, so lässt sich die Einwirkung des Anilins auf das Knallquecksilber auf das Einfachste erklären.

Die Reaction verläuft dann vermuthlich in zwei Phasen:

$$C\,Hg\,(NO_2)\,(CN) + \left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\CH_2\,NO_2\\H\end{matrix}\right\}N$$

$$+ \left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + Hg.$$

und

$$\left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\CN\\H\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_6\,H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N = \begin{matrix}NH\,C_6\,H_5\\\vdots\\C = NH\\\vdots\\NH\,C_6\,H_5\end{matrix}$$

Die aus den gleichzeitig mit Kekulé angestellten Untersuchungen Schischkoffs[2]) von ihm zuletzt abgeleitete Formel, wonach die Knallsäure dinitrirtes Aethylen ist, dem noch mit schwachen Affinitäten zwei Molecule Blausäure anhaften, $C_2\,H_2\,(NO_2)_2$, $(CNH)_2$, kann hier nicht in Betracht kommen, da, wie leicht einzusehen, die Reactionsproducte von ganz anderer Zusammensetzung sein müssten, als wie sie die Reaction thatsächlich ergeben hat.

Es liegt natürlich nahe, die Einwirkung verschiedener substituirter Ammoniake auf das Knallquecksilber zu versuchen, möglicherweise wird sich eine grosse Anzahl von Verbindungen aus der Knallsäure darstellen lassen. Auch das Studium des nitromethylirten Anilins verspricht interessante Resultate.

Ich bemerke noch, dass ich auch die Isocyanursäure einer ähnlichen Behandlung zu unterwerfen gedenke. Vor der Hand begnüge ich mich, der Gesellschaft die vorstehenden vorläufigen Resultate meiner Untersuchung mitzutheilen.

---

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. CV, 279.
[2]) Annal. Chem. u. Pharm., Suppl. I, 105.

Digitized by Google

360. Peter Townsend Austen: Ueber einige neue Nitrodiphenylamine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXV.)

Clemm[1]) hat gezeigt, dass wenn Anilin mit Trinitrochlorbenzol behandelt wird, die Verbindung $N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{cases}$ entsteht nach der Reaction:

$$C_6H_2(NO_2)_3Cl + 2\left(N\begin{cases}C_6H_5\\H\\H\end{cases}\right) = N\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_2(NO_2)_3\\H\end{cases} + C_6H_5NH_2 . HCl.$$

In dem Folgenden wird ω ortho, μ meta und π para bedeuten.

μ Nitranilin[2]) = Nitranilin aus gewöhnlichem Dinitrobenzol.

π Nitranilin = Nitranilin aus Acetanilid.

π Trinitrophenyl = die Trinitrogruppe der Pikrinsäure.

Parapikrylmetanitranilin

$$N\begin{cases}C_6H_4(NO_2)\ \mu\\C_6H_2(NO_2)_3\ \pi\\H\end{cases}$$

Durch einfaches Zusammenschmelzen des μ Nitranilins mit Chlorpikryl wurden keine guten Resultate erhalten.

Aequivalente Mengen des μ Nitranilins und Chlorpikryls wurden in kochendem absoluten Alkohol gelöst. Der schwere krystallinische Niederschlag, welcher nach dem Zusammenbringen der beiden Lösungen entstand, wurde abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen. Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig liefert denselben in Form kleiner orangegelber durchsichtiger Krystalle:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	41.26	41.20	—
H	2.00	2.30	—
N	20.05	—	20.48.

Das π-Pikryl-μ-nitranilin schmilzt bei 205°. In Wasser und Aether ist es unlöslich. In kochendem absoluten Alkohol löst es sich nur sehr schwer. Mit Alkalien giebt es eine scharlachrothe Lösung, die beim Erhitzen Ammoniak entwickelt. Es lässt sich sublimiren. Langsam erhitzt brennt es mit mit leuchtender Flamme, plötzlich erhitzt explodirt es wie Schiesspulver.

[1]) Clemm, J. pr. Chem. [2] I, 145.

[2]) Rinne u. Zincke, diese Ber. VII, 869. Wuerster ibid. VII, 148.

Digitized by Google

Parapikrylparanitranilin

$$N\begin{cases} C_6H_4(NO_2)\,\pi \\ C_6H_2(NO_2)_3\,\pi \\ H \end{cases}$$

Wird in ähnlicher Weise aus Chlorpikryl und π-Nitranilin gewonnen. Die durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigte Substanz gab folgende analytische Resultate:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	41.26	41.12	—
H	2.00	2.23	—
N	20.05	—	19.86.

Der Körper schmilzt bei 216°. In den meisten Lösungsmitteln ist er etwas leichter löslich als die vorhergehende Verbindung, welcher er übrigens in seinen allgemeinen Eigenschaften sehr ähnlich ist.

Parapikrylmetapikrylamin

$$N\begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3\,\mu \\ C_6H_2(NO_2)_3\,\pi \\ H \end{cases}$$

Durch Nitrirung des Pikrylnitranilins werden dem Körper noch zwei Nitrogruppen einverleibt, welche sich ohne Zweifel in den Mononitrophenylrest begeben. Bei Behandlung des π-Pikryl-μ-nitranilins, mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte, entsteht eine hellgelbe scheinbar amorphe Masse. Nach der Extraction eines Harzes mittelst Alkohols, wurde der Körper mit, Thierkohle enthaltendem, Eisessig gekocht und daraus in kleinen gelben Krystallen erhalten.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	32.80	32.99	33.09
H	1.13	1.53	1.56.

Die Verbindung schmilzt bei 261°. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie unlöslich, in kochendem Eisessig ziemlich leicht löslich. Wenn Wasser zu der kochenden Eisessiglösung hinzugefügt wird so verliert die Substanz zwei Nitrogruppen, so dass das π-Pikryl-μ-nitranilin wieder gebildet wird. Diese Thatsache ist durch Schmelzpunkt-Bestimmung und Analysen festgestellt worden. Beim Erhitzen verpufft der Körper. Auf einen heissen Platinlöffel geworfen explodirt er mit grosser Heftigkeit.

Digitized by Google

Diparapikrylamin

$$N\begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3\,\pi \\ C_6H_2(NO_2)_3\,\pi \\ H \end{cases}$$

Diese Verbindung wurde in derselben Weise wie die vorige durch Nitrirung des π-Pikryl-π-nitranilins erhalten. Durch Wasser wird aus dem Nitrirungsgemisch eine hellgrüngelbe Masse gefällt, welche aus kochendem Eisessig in kleinen durchsichtigen hellgelben Prismen zu erhalten ist.

	Theorie.	Versuch		
		I.	II.	III.
C	32.80	33.17	33.09	—
H	1.13	1.70	1.82	—
N	22.32	—	—	21.90.

Das Diparapikrylamin schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Es ist wie die vorhergehende Verbindung sehr explosiv.

Paradinitrophenylmetanitranilin

$$N\begin{cases} C_6H_4(NO_2)\,\mu \\ C_6H_3(NO_2)_2\,\pi \\ H \end{cases}$$

Paradinitrobrombenzol, welches durch Nitrirung des Brombenzols erhalten wurde und den Schmelzpunkt 72° zeigte, wurde mit äquivalenter Menge des μ-Nitranilins in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohre bei 100° digerirt. Nachdem das Reactionsproduct mit warmen Wasser gewaschen war, wurde es aus Eisessig umkrystallisirt, und so in Form von glänzenden gelben Krystallen erhalten.

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	47.36	47.48	—
H	2.63	3.57	—
N	18.40	—	18.37.

Der Körper schmilzt bei 189°. In Wasser, Alhohol und Aether ist er unlöslich, ziemlich schwer löslich in Eisessig.

Paradinitrophenylparanitranilin

$$N\begin{cases} C_6H_4(NO_2)\,\pi \\ C_6H_3(NO_2)_2\,\pi \\ H \end{cases}$$

Diese Verbindung wurde in ganz ähnlicher Weise wie die vorige erhalten. Aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und gereinigt, bildet sie gelbe krystallinische Flocken.

Digitized by Google

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	47.36	47.69	—
H	2.63	3.28	—
N	18.40	—	17.97.

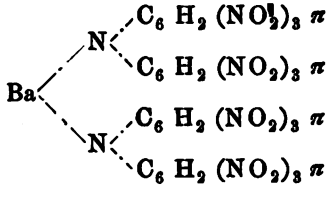
Die Verbindung schmilzt bei 181°. Sie wird gewöhnlich als ein gelbes sehr leichtes Pulver erhalten und ist in kaltem Eisessig sehr leicht löslich.

Durch Behandlung der Dinitraniline mit Chlorpikryl entstehen sehr wahrscheinlich Pentanitrodiphenylamine, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Wenn man die Zusammensammensetzung des Dipikrylamins in's Auge fasst, so wird man sich nicht wundern, dass durch den Eintritt von sechs Nitrogruppen in das Molecul das einzige im Ammoniak noch nicht substituirte Wasserstoffatom leicht durch Metalle ersetzbar geworden ist. Es bildet in der That sowohl mit den Metallen der Alkalien, als der alkalischen Erden, sowie mit den schweren Metallen krystallisirende Verbindungen.

Bariumdiparapikryldiamin.

Wird durch Behandeln des Di-π-pikrylamins mit kohlensaurem Barium oder Bariumhydrat erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich sogleich roth[1]) und beim Stehen wird eine grosse Masse von kleinen hübschen rothen Nadeln erhalten. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt. Durch Schmelzen mit einem Gemisch von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium, Lösen der Schmelze und Fällen des Baryts mit Schwefelsäure wurde eine Bariumbestimmung ausgeführt, welche der Formel:



entsprach.

	Theorie.	Versuch.
Ba	13.41	13.29.

Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol. Seine Lösungen sind intensiv roth gefärbt. Der Körper scheint basisch genug zu sein um auch mit Chlorwassserstoff ein Salz zu bilden. Beim Erhitzen explodirt es unter Funkensprühen.

---

[1]) Vergleiche auch Hofmann, Jahresber. 1864, 428. Clemm, loc. cit.

Digitized by Google

Ich bin damit beschäftigt, noch andere Metallsalze dieser Klasse von Verbindungen zu untersuchen. Mit Hülfe einer derselben, des Natriumdipikrylamins, habe ich durch Einwirkung von Pikrylchlorid die tertiäre Verbindung:

$$N\begin{cases} C_6H_2(NO_2)_3\ \mu \\ C_6H_2(NO_2)_3\ \pi \\ C_6H_2(NO_2)_3\ \pi \end{cases}$$

erhalten, worüber ich baldigst berichten zu können hoffe.

---

361. Julie Lermontoff: Ueber das Verhalten des Methylenjodids gegen einige Amine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVI.)

Angesichts der zahlreichen Lücken in der Geschichte der Methylenverbindungen schien es mir von Interesse, das Studium des Verhalten des Methylenjodids gegen Amine aufzunehmen. Die Ergebnisse einiger von mir in dieser Richtung angestellten, aber noch nicht vollendeten Versuche erlaube ich mir gleichwohl am Schluss des Semesters schon heute der Gesellschaft vorzulegen.

Einwirkung von Aethylamin auf Methylenjodid.

Reines Aethylamin, aus Diäthyloxamid gewonnen, wurde in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° digerirt. Nach einigen Stunden war das Methylenjodid vollkommen verschwunden, und in dem Alkohol war neben dem jodwasserstoffsauren Salze des Aethylamins das Salz einer anderen schwerflüchtigen Base gelöst. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Salzgemenge mit Kaliumhydrat im Wasserbade erwärmt, wobei das leichtflüchtige Aethylamin abdestillirte, während die schwerflüchtige Base als Oelschicht auf dem wässerigen Alkali oben aufschwamm. Diese Base wurde nun in Aether aufgenommen, nach dessen Verdunsten sie als eine dickflüssige, schwach braun gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Die ölartige Substanz löst sich mit der grössten Leichtigkeit in allen Säuren, giebt jedoch keine krystallisirbaren Verbindungen. Die eingedampfte salzsaure Lösung liefert aber mit Platinchlorid ein in Wasser schwer lösliches Platinsalz, welches leider ebenfalls vollkommen amorph ist, aber grosse Beständigkeit zeigt und sich ohne Zusetzung bei 100° trocknen lässt.

Die Analyse dieses Salzes ergab 23.08 pCt. Kohlenstoff, 4.8 pCt. Wasserstoff und 30.19 pCt. Platin. Die hier angeführten Zahlen stimmen annähernd auf eine von der Theorie angezeigte Verbindung,

Digitized by Google

die zu dem von Butlerow[1]) entdeckten Hexamethylenamin in sehr naher Beziehung stehen würde.

Eine Verbindung von der Formel

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_4\\(CH_2)_4^{II}\end{matrix}\right\}N_4 . 2HCl . PtCl_4$$

verlangt nämlich 22.48 pCt. Kohlenstoff, 4.68 pCt. Wasserstoff und 30.8 pCt. Platin. Die Eigenschaften dieser von mir erhaltenen Verbindung sind aber denen des Hexamethylenamins nicht ähnlich; während dieses fest und krystallinisch ist, und sich mit einem Mol. Chlorwasserstoffsäure verbindet, ist die hier in Rede stehende Base flüssig und vereinigt sich mit zwei Mol. Salzsäure.

Da diese Substanz anders als in dem Platinsalze nicht fassbar war, und eine Reinigung in Form dieses Salzes einen grossen Aufwand an Material in Anspruch genommen haben würde, so habe ich für den Augenblick auf die weitere Untersuchung dieser Base verzichten müssen. Ich lasse es daher dahingestellt, ob hier wirklich das in der Formel angedeutete Teträthyl-Tetramethylen-Tetramin vorliegt, behalte mir aber vor, in der Kürze auf diese Frage zurückzukommen.

Angesichts der nicht gerade erfreulichen Resultate, welche durch Einwirkung von Aethylamin erzielt wurden, hab' ich es vorläufig unterlassen, den entsprechenden Versuch mit Diäthylamin anzustellen, und mich alsbald dem Studium des Verhaltens des Triäthylamins gegen Methylenjodid zugewendet, welches denn auch schnell zu glatten und unzweideutigen Ergebnissen geführt hat.

Einwirkung von Triäthylamin auf Methylenjodid.

Erhitzt man Triäthylamin in alkoholischer Lösung mit Jodmethylen in zugeschmolzenen Röhren auf 100°, so findet nach einiger Zeit eine reichliche Ausscheidung von Krystallen statt. Die Krystalle sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch Zusatz von Alkali in unverändertem Zustande wieder ausgeschieden, zeigen also das Verhalten eines quartären Jodids. Einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, stellt sich dieser Körper in schönen farblosen quadratischen Tafeln dar, die leicht von beträchtlicher Grösse erhalten werden können.

Zwei Jodbestimmungen zeigten, dass diese Krystalle nichts anders als eine directe Verbindung von 1 Mol. Methylenjodid mit 1 Mol. Triäthylamin sind.

Die erste Bestimmung ergab 34.18 pCt. Jod, die zweite 34.35 pCt. Jod.

Unter der Voraussetzung, dass nur die Hälfte des Jods gefällt war, verlangt die Formel

[1]) Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CXV, 322

Digitized by Google

$$(C_2H_5)_3N.CH_2J_2$$

34.46 pCt. Jod.

Gelegentlich seiner ausführlichen Arbeit über die Einwirkung von Bromäthylen auf Stickstoff- sowohl, wie auf Phosphor- und Arsenbasen, theilt Hr. Prof. Hofmann mit, dass sich auch Methylenjodid und Trimethylamin direct mit einander vereinigen. Nach den eben angeführten Versuchen verhält sich aber das Triäthylamin dem Trimethylamin vollkommen analog. Die Reaction ist eine ganz glatte; eine Abspaltung von Jodwasserstoffsäure, durch welche unter gleichzeitiger Bildung von jodwasserstoffsaurem Triäthylamin anderweitige Producte entstehen könnten, findet nicht statt. Ich erwähne dieses ausdrücklich, da eine derartige secundäre Reaction in der oben erwähnten Arbeit bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylamin beobachtet worden ist, bei welcher Reaction, unter Abspaltung von Bromvinyl ganz beträchtliche Mengen von bromwasserstoffsaurem Triäthylamin entstehen.

Im Sinne der von Hrn. Prof. Hofmann früher mitgetheilten Betrachtungen muss die directe Verbindung des Methylenjodids mit Triäthylamin als das Jodid einer jodhaltigen Base von der Formel

$$N(C_2H_5)_3(CH_2J)J$$

angesehen werden. Dieser Auffassung entsprechend wurde denn auch, wie bereits bemerkt, aus dieser Verbindung durch salpetersaures Silber nur die Hälfte des darin enthaltenen Jods gefällt. Mit Chlorsilber setzt sich das Salz ebenfalls in der Weise um, dass nur das eine Jodatom durch Chlor ersetzt wird.

Ein Theil des schönen quartären Jodids wurde in wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber erwärmt, wobei die Umsetzung mit grosser Leichtigkeit erfolgte. Als die vom Chlorsilber abfiltrirte und auf ein kleines Volum eingedampfte Flüssigkeit mit Platinchlorid versetzt wurde, fiel ein in prachtvollen Octaedern krystallisirendes, jedoch in Wasser ziemlich leicht lösliches Salz. Dieses Platinsalz lässt sich leicht in messbar grossen Krystallen erhalten, wenn man eine Mischung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einem Ueberschusse von Platinchlorid auf dem Wasserbade eindampft, und dann vorsichtig ein mässiges Volum Alkohol auf der Lösung schichtet.

Die Analyse lieferte genau die für das Platinsalz

$$2[N(C_2H_5)_3(CH_2J).Cl],PtCl_4$$

erforderlichen Werthe.

Die erste Bestimmung gab 22.3 pCt., die zweite 22.06 pCt. Platin.

Die Theorie verlangt 22.7 pCt.

Ich versuchte nun durch Behandlung mit frisch gefälltem Silberoxyd das im Radical befindliche Jodatom zu eliminiren, aber auch

Digitized by Google

durch anhaltend fortgesetztes Sieden wollte es mir nicht gelingen, die jodfreie Base zu erhalten.

Das nach längerer Digestion mit Silberoxyd dargestellte Platinsalz lieferte genau dieselben Zahlen (22.1 pCt. Platin) wie das nach dem Behandeln mit Chlorsilber gewonnene.

Einwirkung des Anilins auf Methylenjodid.

Anilin und Methylenjodid wirken in der Kälte nicht aufeinander ein, aber schon bei gelinder Temperaturerhöhung tritt eine so lebhafte Reaction ein, dass die ganze Masse ins Sieden kommt, und nach einigen Augenblicken zu einem dicken Krystallbrei erstarrt.

Wenn man in etwas grösserem Maassstabe arbeitet, thut man gut, das Methylenjodid in das im Wasserbade auf die nöthige Temperatur erwärmte Anilin tropfenweise einfliessen zu lassen, denn sonst läuft man Gefahr, in Folge der starken Reaction den ganzen Inhalt des Gefässes herausgeschleudert zu sehen. Ich habe die Operation mit den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln in einer Retorte, die mit Rückflusskühler versehen war, und in siedendes Wasser tauchte, ausgeführt. Die entstandene Krystallmasse wurde dann mit Wasser angefeuchtet und in üblicher Weise mit Wasserdämpfen destillirt, um etwa unverändert gebliebenes Methylenjodid und Anilin zu entfernen. Die wässrige Lösung der zurückgebliebenen Salze wurde alsdann mit Alkali versetzt und von Neuem mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Auf diese Weise ging das freigewordene Anilin über, während im Kolben eine ölartige Substanz zurückblieb, welche so dickflüssig war, dass ich erwartete, sie würde beim Erkalten zu einer festen Masse erstarren. Diese Erwartung ist indessen getäuscht worden, denn auch nach wochenlangem Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe ist die Base flüssig geblieben. Zur weiteren Untersuchung wurde sie noch warm von der alkalischen Flüssigkeit durch einen Scheidetrichter getrennt und wiederholt mit Wasser ausgewaschen, da bei der Beschaffenheit des Körpers an eine Reinigung durch Destillation nicht zu denken war.

Der durch Einwirkung von Methylenjodid auf Anilin entstehende Körper hat die Eigenschaften einer entschiedenen Base; er löst sich mit Leichtigkeit in allen Säuren, bildet aber im Allgemeinen keine krystallisirenden Verbindungen. Das Sulfat, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, lässt sich aber mit Alkohol als schwach krystallisirender Niederschlag ausfällen. Um eine gewisse Garantie für die Reinheit der Base zu haben, wurde das Auflösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol dreimal wiederholt. Erst dann wurde das Sulfat analysirt.

Die erhaltenen Zahlen führten zu der Formel

Digitized by Google

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C\ H_2)''\\H_2\end{matrix}\right\} N_2 . H_2SO_4,$$

welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{13}	156	52.70	52.70	—	—
H_{16}	16	5.41	5.84	—	—
N_2	28	9.46	—	—	—
S	32	10.81	—	10.87	10.91
O_4	64	21.62	—	—	—
	296	100.00.			

Es war also nicht zu bezweifeln, dass hier ein Methylendiphenyldiamin entstanden war.

Diese Verbindung hat in ihren Eigenschaften mit der von Hrn. Prof. Hofmann durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin dargestellten, schön krystallischen Base nicht die geringste Aehnlichkeit, sie gleicht aber in ihrem Verhalten vollkommen den isomeren Basen, die Hugo Schiff zuerst durch Einwirkung von Aethylaldehyd auf Anilin und später aus Aethylidenchlorid und Anilin gewonnen hat. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften der von mir dargestellten Base und der von Schiff erhaltenen scheint zu der Annahme zu berechtigen, dass das Methylenjodid hier als eine Aldehydverbindung gewirkt hat, wie dies anders auch nicht zu erwarten war, da in dem Methylidenjodid beide Jodatome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein müssen.

Aus dem durch wiederholtes Ausfällen gereinigten Sulfat wurde die Base nochmals freigemacht, wobei sie aber ihre ursprünglichen Eigenschaften ganz unverändert behalten hatte.

Lässt man Methylenjodid auf Anilin in der Weise einwirken, dass ersteres im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen basischen Körper von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie das Methylendiphenyldiamin, welcher sich aber von letzterem dadurch unterscheidet, dass sein Sulfat aus wässeriger Lösung durch Alkohol nicht gefällt wird. Da diese Substanz keine krystallisirbare Verbindungen lieferte, so habe ich von ihrer weiteren Untersuchung Abstand nehmen müssen. Vermuthlich wird sich aber diese Verbindung als Dimethylendiphenyldiamin erweisen.

In der Hoffnung zu krystallinischen, für die Analyse besser geeigneten Verbindungen zu gelangen, habe ich Jodmethyl auf das Methylendiphenyldiamin einwirken lassen, allein ohne den erwünschten Erfolg. Stets bildeten sich ölige Producte, die zur Analyse nicht einladend waren.

Digitized by Google

Versuche, Methylenjodid auf Aethylanilin und Diäthylanilin einwirken zu lassen, hatten keinen bessern Erfolg; in beiden Fällen entstanden klebrige, dickflüssige Producte, die zu einer eingehenden Untersuchung nicht geeignet waren.

Von besonderem Interesse erschien mir das Studium der Einwirkung von Methylenjodid auf tertiäre aromatische Basen zu sein; es konnten hier, ähnlich wie bei den tertiären Basen der Fettreihe, jodhaltige, quartäre, aromatische Verbindungen entstehen. Es ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, unter denen derartige Substanzen auftreten, so dass es für den Augenblick zweifelhaft bleiben muss, ob die Gruppe der aromatischen Verbindungen überhaupt jodhaltige quartäre Glieder aufzuweisen hat.

---

362. G. A. Barbaglia: Ueber einige Derivate des α-Phenylendiamins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVII.)

Das für die folgenden Versuche angewandte Phenylendiamin war aus dem Rohrmateriale dargestellt, welches aus der Fabrik des Hrn. J. W. Weiler in Köln stammt und über welches Hr. Prof. Hofmann [1]) der Gesellschaft vor Kurzem Mittheilung gemacht hat.

Ich habe zunächst versucht, eine dem bereits bekannten Nitrophenylendiamin isomere Verbindung durch directe Nitrirung der Base darzustellen. Für diesen Versuch musste zunächst die Acetoverbindung erhalten werden. Zu dem Ende wurde Phenylendiamin (1 Mol.) mit Eisessig (2½ Mol.) in einem mit Rückflussapparat versehenen Kolben so lange im Sieden erhalten, bis die Masse nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte, und dann in heisses Wasser gegossen. Bald, und noch mehr nach dem Erkalten, schieden sich etwas roth gefärbte Krystalle ab, welche von der Flüssigkeit getrennt, und vier mal aus einer Mischung von gleichen Vol. Wasser und Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle sind fast farblose kleine, harte, bei 191° schmelzende Prismen, in kaltem Wasser wenig, aber in warmem Wasser und in Alkohol leichter löslich. Sie erwiesen sich als reines Diacetophenylendiamin, von der Formel:

$$C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4 \begin{cases} NH - CO - CH_3 \\ NH - CO - CH_3 \end{cases}.$$

Die Analyse gab die folgenden Resultate:

---

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 812.

Digitized by Google

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	62.50	62.58
H_{12}	12	6.25	7.07
N_2	28	14.68	15.33
O_2	32	16.57	—
	192	100.00.	

Die Nitrirung des Diacetophenylendiamins bietet keine Schwierigkeit, wenn der Körper vorher in Eisessig aufgelöst und die Lösung dann allmählich in rauchende, abgekühlte Salpetersäure gegossen wird. Die Mischung wird nach einigen Minuten mit Wasser gemischt, der entstandene flockige, hellgelb gefärbte Körper von der Flüssigkeit getrennt und dann mit Wasser gewaschen. Auf diese Weise wird die Bildung anderer Verbindungen, welche die Reinigung sehr erschweren, vollständig vermieden. So dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt, besteht der Körper aus feinen kurzen zu Gruppen vereinigten Nadeln, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol und in Aether und mehr noch in Eisessig ziemlich löslich sind. Sie schmelzen bei 246°, wobei sie eine sehr dunkle Farbe annehmen. Die Analyse charakterisirt diesen Körper als Mononitrodiacetophenylendiamin, von der Formel:

$$C_{10}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH\text{---}CO\text{---}CH_3\\NH\text{---}CO\text{---}CH_3\end{cases}$$

		Theorie.	Versuch.
C_{10}	120	50.63	50.12
H_{11}	11	4.64	5.09
N_3	42	17.73	18.32
O_4	64	27.00	—
	237	100.00.	

Zur Darstellung der Nitrobase wurde das Nitrodiacetophenylendiamin weiter mit einer concentrirten Aetznatronlösung behandelt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Reaction, und nach 24 Stunden sind prismatische Krystalle entstanden. Beim Kochen geht die Reaction schnell weiter, die Lösung färbt sich dunkelroth und nun findet eine reichliche Ammoniakentwickelung statt, ganz ähnlich, wie dies von den HH. Andreoni und Biedermann zuerst bei dem Nitroacetonaphtylamin beobachtet worden ist. Als die Reaction nach einer Stunde unterbrochen ward, schieden sich beim Erkalten wunderschöne gelbroth gefärbte Prismen ab, welche von der Mutterlauge getrennt, und zuerst aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Diese Krystalle zeigen folgende Eigenschaften: Sie lösen sich in Wasser, jedoch viel leichter in Alkohol und in Aether.

Digitized by Google

Erwärmung befördert die Löslichkeit. Die Krystalle schmelzen bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche den Körper als Nitrophenylendiamin erkennen lassen:

$$C_6H_7N_3O_2 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\NH_2\end{cases}.$$

		Theorie.	Versuch.
C_6	72	47.06	47.29
H_7	7	4.57	5.12
N_3	42	27.45	28.38
O_2	32	20.92	—
	113	100.00.	

Dieses Nitrophenylendiamin ist isomer mit dem von Gottlieb[1]) schon früher durch Kochen von Dinitranilin mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium dargestellten und von demselben mit dem Namen Azophenylendiamin bezeichneten Körper, von dem es sich in seinen Eigenschaften wesentlich unterscheidet.

Wenn man die Mischung von Nitrodiacetophenylendiamin mit Aetzkali längere Zeit, etwa 10 oder 15 Stunden lang, im Sieden erhält, so scheiden sich, selbst beim Erkalten, keine Krystalle mehr aus, dagegen liefert die Lösung mit Salzsäure eine schmutzig-gelbgrüne krystallinische Fällung, welche durch Filtriren, Trocknen und Krystallisiren aus Wasser chemisch rein erhalten wird.

Es sind gelbrothe Blätter, sehr löslich in warmem Wasser, in Alkohol und in Aether, fast noch löslicher in Eisessig. Sie schmelzen bei 133—134°. Mit Ammoniak, Aetzkali, Aetznatron, Silberoxyd u. s. w. geht der Körper salzartige Vereinbarungen ein, zeigt also im Allgemeinen das Verhalten eines Phenols. Er scheint indessen auch ein Platinsalz zu bilden, welches aber sehr löslich ist. Die Analyse charakterisirt den neuen Körper als Nitroamidophenol:

$$C_6H_6N_2O_3 = C_6H_3\begin{cases}NO_2\\NH_2\\OH_1\end{cases}.$$

		Theorie.	Versuch.
C_6	72	46.75	47.02
H_6	6	3.89	4.04
N_2	28	18.18	18.94
O_3	48	31.18	—
	154	100.00.	

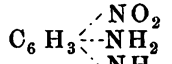
[1]) Gottlieb, Ann. Chem. Pharm., LXXXV, 27.

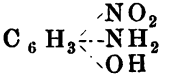
Digitized by Google

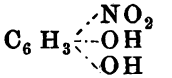
Die Verbindung ist nicht identisch, sondern nur isomer mit demjenigen Amidonitrophenol, welcher schon im Jahre 1849 von Laurent und Gerhardt[1]) beim Kochen einer Mischung von dinitrophenylsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium entdeckt wurde.

Hinsichtlich der Einwirkung der Aetznatronlösung auf Mononitrodiacetophenylendiamin will ich noch bemerken, dass die Reaction nicht leicht über das Nitrophenylendiamin hinweg geht, wenn man Sorge trägt die Flüssigkeit, ob man in wässeriger oder alkoholischer Lösung arbeite, nur im Wasserbade zu erwärmen. In diesem Falle ist kaum eine Spur von Ammoniakentwickelung zu bemerken.

Auch verdient noch erwähnt zu werden, dass, wenn die Erwärmung mit Alkali zu lange angedauert hat, wenn man z. B. die Flüssigkeit sieden lässt, bis sich keine Spur von Ammoniak mehr entwickelt, Salzsäure keinen krystallinischen Niederschlag mehr liefert. Wahrscheinlich erstreckt sich in diesem Falle die Hydroxylirung auch auf die zweite Amidogruppe, indem das zuerst gebildete Nitroamidophenol in Nitroresorcin oder einen isomeren Körper übergeht.


Nitrophylendiamin.


Nitroamidophenol.


Nitroresorcin?

Die von den HH. Andreoni und Biedermann zuerst beobachtete Substitution der Hydoxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe ist in neuester Zeit Gegenstand einiger interessanter Versuche des Hrn. P. Wagner gewesen. Derselbe hat gezeigt, dass sich nur denjenigen Amidogruppen Hydroxylgruppen substituiren lassen, welche vor der Nitrirung in dem Molecule vorhanden waren. So liefert das aus dem Dinitrobenzol entstehende Nitranilin kein Nitrophenol, während das aus Anilin (durch Acetylirung und Nitrirung) dargestellte, mit Leichtigkeit NH_2 gegen OH austauscht. In dem von mir beobachteten Falle war der Eintritt der Amidogruppe ebenfalls vor dem der Nitrogruppe erfolgt. Wahrscheinlich wird auch das von Gottlieb entdeckte Nitrophenylendiamin bei der Behandlung mit Alkali Ammoniak liefern. Könnte man dagegen ein Trinitrobenzol und aus diesem durch Amidirung ein Nitrophenylendiamin gewinnen, so müsste sich, der Analogie nach, in diesem Falle die Amidogruppe als alkalibeständig erweisen.

Noch habe ich versucht, sowohl das Nitrophenylendiamin als das Nitroamidophenol, durch reducirende Mittel weiter zu amidiren. In offenen Gefässen übt das Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur auf beide Substanzen fast keine Wirkung aus. Bei 100°

[1]) Laurent u. Gerhardt, Ann. Chem. Pharm., LXXV, 68.

Digitized by Google

in zugeschmolzener Röhre dagegen geht die Reaction besonders mit dem Nitroamidophenol bis zur vollständigen Zerstörung. Ein Gemenge von Nitrophenylendiamin und metallischem Zinn löste sich in concentrirter Salzsäure, unter heftiger Einwirkung, zu einer Flüssigkeit, welche durch Schwefelwasserstoff gefällt, dann filtrirt und eingedampft, einen an der Luft weinroth gefärbten Rückstand lieferte, dessen Hauptbestandtheil indessen Salmiak war.

Ich habe mich auch mit der Reaction des Chlorcyans auf das Phenylendiamin beschäftigt, indem ich die von Hrn. Hofmann für die Darstellung des Melanilins eingeschlagene Methode befolgte[1]). Bei dieser Einwirkung erwärmt sich das Phenylendiamin und geht schliesslich in eine caramelbraune durchsichtige Substanz über, welche in Wasser vollkommen löslich ist. Mit Aetznatron behandelt scheidet diese Lösung eine dunkel gefärbte ölige Base ab, welche etwas löslich in Wasser und in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar ist.

Mit Salzsäure lieferte diese Base eine dunkle krystallinische Masse, welche mit Alkohol ausgewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt in reinem Zustande erhalten werden kann. Die Analyse des Salzes, über welche ich der Gesellschaft später berichten werde, deutet an, dass hier in der That eine dem Melanilin analoge Phenylenbase vorliegt.

---

363. O. Kluse mann: Ueber die Phenylenoxaminsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXVIII.)

Der Güte des Hrn. Prof. Hofmann verdanke ich eine grössere Menge des aus der Weiler'schen Fabrik stammenden Phenylendiamins, mit welchem folgende Versuche angestellt wurden.

Phenylendiamin wurde in Gegenwart von Alkohol mit Oxalsäure behandelt, indem man das Gemenge 5—6 Stunden lang im Sieden erhielt. In diesem Falle bildete sich ein schwammiger, weisser Körper, welcher sich durch kaltes Wasser in zwei Verbindungen, eine leicht lösliche und eine sehr schwer lösliche, scheiden liess. Ersterer erwies sich alsbald durch seine Reactionen als das oxalsaure Salz des Phenylendiamins; der zweite besteht, wie die folgenden Versuche zeigen, aus der Oxaminsäure des Phenylendiamins. Obwohl selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, lässt er sich doch aus demselben umkrystallisiren und beim Erkalten scheidet er sich in schwach roth gefärbten Nadeln ab. Der schwer lösliche Körper verbindet sich ausserordentlich leicht mit den Alkalien zu löslichen Salzen, aus denen,

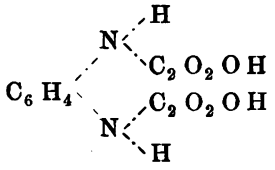
---

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXVII, 129.

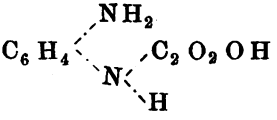
Digitized by Google

wenn sie mit einer Säure versetzt werden, die ursprüngliche Substanz wieder ausgefällt wird. Eine saure, durch Wasseraustritt aus dem oxalsauren Salz entstandene Verbindung könnte, je nachdem sie aus dem primären oder secundären Salze gebildet wird, nach folgenden Formeln zusammengesetzt sein:

I.



II.



Die Analyse entschied für die Formel II., und zwar durch folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	53.34	53.03
H_8	8	4.44	4.67
N_2	28	15.56	16.30
O_3	48	26.66	—
	180	100.00.	

Die Phenylenoxaminsäure kann auch durch längeres Kochen einer Lösung von oxalsaurem Phenylendiamin erhalten werden.

Eine bedeutend bessere Ausbeute, als nach dem oben angegebenen Verfahren, wird erhalten, wenn man eine Lösung von Phenylendiamin allmählich in eine siedende Oxalsäurelösung einträgt.

Die Phenylenoxaminsäure krystallisirt in feinen, büschelförmig gruppirten Nädelchen, welche einen Stich in's Röthliche besitzt. Die Krystalle schmelzen erst bei ganz hoher Temperatur unter Verkohlung.

Die Säure löst sich leicht in Ammoniak. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Verdunsten schwach gelb gefärbte Krystalle aus, welche in reinem Wasser schwer, in etwas alkalischem Wasser leicht löslich sind.

Aus der Lösung des Ammoniaksalzes erhält man durch Versetzen mit Silbernitrat ein gelblich weisses Silbersalz. Aus heisser Lösung scheidet sich dieses Salz in schönen, langen Nadeln ab, ebenso aus der heissen, gesättigten Lösung der Phenylenoxaminsäure. Dasselbe löst sich in Ammoniak und wird durch Salpetersäure wieder ausgeschieden. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel:

$$C_8 H_7 Ag N_2 O_3$$

ausgedrückt.

Gefunden wurden 37.60 pCt. Silber, die Theorie verlangt 37.63 pCt.

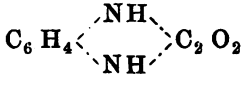
Das Silbersalz der Phenylenoxaminsäure, einer Temperatur von 120° ausgesetzt, schwärzt sich, ohne Gewichtsverlust zu erleiden; bei 170° wird es vollkommen metallgrün, indem Kohlensäure und Kohlenoxyd

Digitized by Google

entweichen. Ich glaubte Anfangs, die zurückbleibende Substanz sei ein Körper von definirter Zusammensetzung; allein in verschiedenen Versuchen wurden wechselnde Silberprocente gefunden.

Noch habe ich, analog dem Silbersalz, auch noch das Kalksalz und das Bleisalz dargestellt, deren Analyse die von der Theorie angedeuteten Formeln bestätigt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich auch den Oxalsäureäther auf das Phenylendiamin habe einwirken lassen. Es entsteht eine gelbliche amorphe Substanz, welche sich in allen Lösungsmitteln unlöslich erwies, so dass sie einer Reinigung nicht unterworfen werden konnte. Die Analyse hat daher auch nur Annäherungswerthe ergeben, welche jedoch schon jetzt den Schluss erlauben, dass hier das Oxamid des Phenylendiamins:



vorliegt.

Bei der Einwirkung der Oxalsäure auf das Anilin bildet sich bekanntlich neben dem Phenyloxamid auch Phenylformamid. Ich habe bei meinen Versuchen vergeblich nach einer analogen Phenylenverbindung gesucht. Dieselbe scheint sich aber bei der Behandlung des Phenylendiamins mit Ameisensäure zu bilden, wenigstens habe ich auf diese Weise schön krystallisirte, von Phenylendiaminformiat wesentlich verschiedene Körper erhalten, mit deren Studium ich beschäftigt bin.

---

364. Robert Lussy: Ueber einige Derivate des Toluylendiamins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIX.)

Toluylenurethan.

In einer Abhandlung über aromatische Cyanate [1]) hat Hr. Prof. Hofmann gezeigt, dass man diese Körper auf eine sehr einfache Weise, nämlich durch Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure, aus den Urethanen erhalten kann.

Bisher hat man diese Reaction nur auf Monamine angewendet. Es schien von Interesse, entsprechende Versuche auch mit Diaminen anzustellen.

Ich habe zu dem Ende auf gepulvertes Toluylendiamin direct Chlorkohlensäureäther einwirken lassen, wobei unter starker Erwärmung alsbald eine Umsetzung vor sich ging. Nach beendigter Reaction wurde das Ganze in Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich

[1]) Hofmann, diese Ber. III, 658.

Digitized by Google

ein sehr schön krystallisirter Körper ausschied, den ich durch Behandeln mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein erhalten konnte. Dieser Körper ist das Toluylenurethan; das nebenbei gebildete salzsaure Toluylendiamin, welches bekanntlich nur in ganz concentrirter Salzsäure unlöslich ist, bleibt in der Mutterlauge, und ist daher leicht von dem neugebildeten Urethan zu trennen. Der Formel

$$C_{13}H_{18}N_2O_4 = \begin{matrix} HN\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5 \\ \vdots \\ C_7H_6 \\ \vdots \\ HN\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5 \end{matrix}$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C	58.64	58.37	58.39
H	6.80	7.03	6.82.

Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2C_7H_{10}N_2 + 2C_3H_5O_2Cl = C_{13}H_{18}N_2O_4 + C_7H_{10}N_2, 2HCl$$

Das so erhaltene Toluylenurethan krystallisirt in blendend weissen, seideartig glänzenden Nadeln, die bei 137° schmelzen; der Körper ist auch in Aether löslich. Bei der Destillation für sich geht der grösste Theil desselben unzersetzt über, daneben bemerkt man aber den charakteristischen Geruch der Cyanate, indem sich ein Theil des Urethans in Toluylencyanat und Alkohol spaltet, offenbar nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} HN\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5 \\ \vdots \\ C_7H_6 \\ \vdots \\ HN\cdots CO\cdots O\cdots C_2H_5 \end{matrix} = 2(C_2H_5.OH) + \begin{matrix} N\cdots CO \\ \vdots \\ C_7H_6 \\ \vdots \\ N\cdots CO \end{matrix}$$

Bei der Destillation des Toluylenurethans mit Phosphorsäureanhydrid erhielt ich eine ölartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und dem furchtbaren, die Augen zu Thränen reizenden Geruch der Cyanate. Als ich sie zur Reinigung in etwas Aether löste, wurde die ganze Masse nach kurzer Zeit fest; es scheint hier also eine Polymerisation stattzufinden, ähnlich wie sie bei anderen Cyanaten beobachtet worden ist. Leider ist es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine grössere Quantität der Cyansäureverbindung zu erhalten, um dieselbe zu untersuchen, ich hoffe dies jedoch demnächst zu ermöglichen.

Toluylensulfoharnstoff.

Der Toluylenharnstoff ist von E. G. Strauss[1]) durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumcyanat auf schwefelsaures Toluylen-

[1]) Strauss, Ann. Chem. Pharm. XLVIII, 157.

Digitized by Google

diamin erhalten worden. Es lag nahe, an Stelle des Kaliumcyanats das Kaliumsulfocyanat anzuwenden, um so einen geschwefelten Harnstoff zu erhalten, zumal dieser Weg in anderen Fällen mit Glück versucht worden war.

A. Arzruni[1]) hat auf diese Weise den Monoxybenzoylsulfoharnstoff erhalten, indem er eine Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure auf Kaliumsulfocyanat einwirken liess. Bei dieser Operation beobachtete er zunächst die Bildung des Sulfocyanats der Amidobenzoësäure, aus welchem er durch Erhitzen den geschwefelten Harnstoff gewann. Dieser hatte sich also in der Wärme durch Atomwanderung im Molecul aus dem Sulfocyanat gebildet.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtete ich bei der Darstellung des geschwefelten Toluylenharnstoffs, mit dem Unterschiede, dass sich hier die Umlagerung der Atome schon in der Kälte und nach ziemlich kurzer Frist vollzieht.

Eine concentrirte wässerige Lösung von schwefelsaurem Toluylendiamin ward mit einer Lösung der entsprechenden Menge von Kaliumsulfocyanat und zwar in der Wärme versetzt. Dieses Gemisch wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, und so das in Alkohol unlösliche Kaliumsulfat leicht von dem Uebrigen getrennt. Durch Behandeln mit Thierkohle liess sich dieses Filtrat leicht reinigen. Nach kurzer Zeit schon begann die Krystallisation, indem sehr schöne, vollkommen durchsichtige Prismen von ansehnlicher Grösse erschienen. Dieselben waren in Wasser sehr leicht löslich und erzeugten mit einem Tropfen Eisenchloridlösung sofort die prachtvolle rothe Färbung, welche als Reaction auf die Sulfocyanate bekannt ist. Unter diesen Umständen hatte sich also das schwefelcyanwasserstoffsaure Toluylendiamin

$$C_7 H_{10} N_2, 2HCNS$$

gebildet. Dieses Salz verwandelt sich aber schon nach kurzer Zeit, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, in den geschwefelten Harnstoff, so dass eine nähere Untersuchung der schön krystallisirten Verbindung unmöglich ist.

Wir begegnen hier der interessanten Thatsache, dass sich schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Wanderung der Atome im Molecul vollzieht, wie sie in der Regel erst bei höherer Temperatur, bei dem Schwefelcyanammonium, z. B. erst bei 160°, erfolgt.

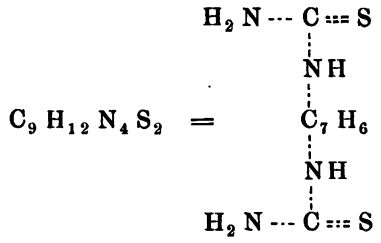
Die Umbildung kann in diesem Falle leicht verfolgt werden, da sich die durchsichtigen Krystalle nach und nach mit einer weissen Schicht überziehen, welche immer weiter um sich greift, bis schliesslich die ganze Masse in ein weisses Krystallpulver verwandelt ist. Die Vollendung der Metamorphose lässt sich mittelst der Reaction

[1]) Arzruni, diese Ber. III, 406.

Digitized by Google

mit Eisenchlorid sehr leicht erkennen. Schon nach kurzer Zeit ist die Umlagerung fertig und alsdann keine Spur von Sulfocyanat mehr zu entdecken.

Der neugebildete Körper ist in kaltem und heissem Wasser und auch in Aether durchaus unlöslich und löst sich nur spurenweise in siedendem, absolutem Alkohol. Dagegen löst er sich ziemlich leicht in heissem Eisessig, aus welcher Lösung er durch Wasser wieder ausgeschieden wird. So dargestellt, bildet er ein weisses Krystallpulver, welches bei 218° schmilzt. Auf diese Weise kann das Product leicht für die Analyse gereinigt werden. Die Analyse führte, wie zu erwarten stand, zu der Formel:



	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_9	108	45.00	44.95	—	—
H_{12}	12	5.00	5.20	—	—
N_4	56	23.33	—	23.33	—
S_2	64	26.66	—	—	26.66
	240.				

Lässt man, ebenfalls um einen geschwefelten Harnstoff zu erhalten, Schwefelkohlenstoff auf eine alkoholische Lösung von Toluylendiamin einwirken, so bildet sich eine gut krystallisirende Substanz, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin, und über welche ich der Gesellschaft später Näheres zu berichten hoffe.

---

365. M. Mac Hugh: Ueber die Darstellung eines dinitrirten Benzanilids und sein Verhalten gegen Reductionsmittel.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXX.)

Vor einiger Zeit haben die HHrn. Hübner und Retschy[1]) durch Einwirkung von reducirenden Agentien auf Mononitrobenzanilid, zunächst das betreffende Amid, und alsdann eine sauerstofffreie Base von der Formel $C_{13}H_{10}N_2$ erhalten. Diese Base entspricht in ihrer

[1]) Hübner und Retschy, diese Berichte VI, 798, 1128.

Digitized by Google

Constitution denjenigen Diaminen, welche von Hrn. Prof. Hofmann[1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch der aromatischen Monamine mit Ameisensäure, Benzoësäure und deren Homologen, und später von Hrn. Hobrecker[2]) durch Reduction der betreffenden Nitroamide erhalten worden sind.

Die beiden isomeren Nitrobenzanilide sind schon bekannt. Das phenylirte Nitrobenzamid ist von Cahours[3]) durch Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid auf Anilin erhalten worden. Das ihm isomere nitrophenylirte Benzamid, welches auch in neuerer Zeit von Bell[4]) studirt worden ist, ist zuerst von Engelhardt[5]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitranilin dargestellt worden.

Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, ein Dinitrobenzanilid zu erzeugen, welches eine Nitrogruppe, sowohl im Benzoylrest, als in der Phenylgruppe enthalten sollte, und das Verhalten eines solchen Körpers gegen Reductionsmittel zu studiren. Zu diesem Zweck unterwarf ich Nitranilin (durch Reduction aus Dinitrobenzol erhalten) der Einwirkung von Nitrobenzoylchlorid, welches nach der Methode von Cahours[6]), durch Behandlung von Nitrobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid, gewonnen wurde.

Was zunächst die Darstellung der Nitrobenzoësäure betrifft, so wurde diese durch allmähliches Eintragen von geschmolzener Benzoësäure in ein erwärmtes Gemisch von ungefähr gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bewerkstelligt; nach Beendigung der heftigen Reaction wurde die Mischung eine halbe Stunde lang erhitzt und das Product durch Wasser gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zeigte die so erhaltene Säure genau den Schmelzpunkt 141—142° C. Phosphorpentachlorid wirkt erst nach dem Erwärmen auf trockene Nitrobenzoësäure ein; nach vielfachem Rectificiren der durch die Reaction gewonnenen Flüssigkeit, erhält man das reine Nitrobenzoylchlorid. Hr. Cahours beschreibt diesen Körper als eine Flüssigkeit, die bei 265—268° C. siedet; ich habe gefunden, dass er eine starre Substanz ist, die grosse, durchsichtige Krystalle bildet. Das Festwerden des Chlorids wird allerdings verhindert durch die geringste Verunreinigung mit Benzoylchlorid oder Phosphoroxychlorid, von denen es durch Rectification sehr schwer zu trennen ist. Um eine vollständige Scheidung zu bewerkstelligen, wurde die Mischung auf eine niedrige Temperatur gebracht, wobei das Nitrobenzoylchlorid auskrystallisirte und durch

[1]) Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akademie 1865, 640.
[2]) Hobrecker, diese Berichte V, 920.
[3]) Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] XXIII, 339.
[4]) Bell, diese Berichte VII, 497.
[5]) Engelhardt, Petersb. Akad. Bull. XIII, 357, 359.
[6]) Cahours, Ann. Chim. Pharm. Bd. LXX, 42.

Digitized by Google

Abpressen zwischen Fliesspapier frei von jeder Spur anhängender Flüssigkeit erhalten werden konnte. Das so gewonnene reine Nitrobenzoylchlorid schmilzt bei 35° C. und destillirt zum grössten Theil unzersetzt, zwischen 275 und 278° C. Es löst sich mit der grössten Leichtigkeit in Aether auf. Durch Erhitzen mit Wasser konnte man die ursprüngliche Säure wieder daraus regeneriren und mit Ammoniak augenblicklich das Nitrobenzamid erzeugen. Natürlich gab ein Körper mit so deutlich ausgesprochenen Reactionen, mit Alkoholen behandelt, leicht die betreffenden Aether. Schliesslich beweist folgende Chlorbestimmung, dass ich es mit dem reinen Nitrobenzoylchlorid zu thun hatte.

Der Formel $C_7 H_4 (NO_2) O Cl$ entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Chlor	19.13	19.00.

Das so erhaltene Chlorid liess ich nun in ätherischer Lösung auf das Nitranilin einwirken. Die Reaction findet sehr leicht und unter Wärmeentwicklung statt und das Dinitrobenzanilid scheidet sich alsbald als weisses Pulver aus. Nach Verflüchtigung des Aethers wurde aus dem entstandenen Gemenge von Dinitrobenzanilid und salzsaurem Nitranilin, letzteres durch siedendes Wasser ausgezogen, und das zurückbleibende Amid aus kochendem Amylalkohol umkrystallisirt, da es in gewöhnlichem Alkohol bedeutend weniger löslich ist. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhält man schöne, weisse Nadeln, die in Aether, Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind, und die bei 187° C. schmelzen.

Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel:

$$C_{13} H_9 N_3 O_5 = \left.\begin{matrix} C_6 H_4 (NO_2) \\ C_7 \underset{H}{H_4} (NO_2) O \end{matrix}\right\} N$$

entsprechen.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	54.35	54.17
Wasserstoff	3.13	3.56.

Ich versuchte nun das Dinitramid mittelst alkoholischen Schwefelammoniums zu reduciren und erhielt dadurch einen Körper, der mit dem ursprünglichen eine gewisse Aehnlichkeit im Aussehen besass, aber in Alkohol viel löslicher war. Er löste sich mit Leichtigkeit in Salzsäure auf und gab mit Platinchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz, welches sich aber leicht beim Erwärmen zersetzte.

Zum Zwecke der Analyse wurde der Körper durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt und stellte in diesem Zustande sehr schöne Nadeln dar, die bei 129° C. schmolzen, sich aber an der Luft sehr leicht braun färbten.

Digitized by Google

Die Analyse zeigte, dass der Körper in der That die erwartete Zusammensetzung:

$$C_{13}H_{13}N_3O = \left.\begin{matrix} C_6H_4(NH_2) \\ C_7H_4(NH_2)O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

besass.

		Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
C_{13}	156	68.71	68.28	—
H_{13}	13	5.72	6.07	—
N_3	42	18.50	—	18.13
O	16	7.07	—	—
	237	100.00.		

Die beiden Nitrogruppen waren demnach einfach in Amidogruppen übergegangen, ohne dass eine weitere Veränderung in dem Benzoylrest stattgefunden hatte.

Ich unterwarf alsdann das Dinitrobenzanilid der Einwirkung von nascentem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) und fand, dass es sich nach und nach auflöste. Nach dem Abdampfen der durch Schwefelwasserstoff vollständig von Zinn befreiten Lösung schieden sich lange, weisse Nadeln aus und ich erhielt ein Chlorid, welches von dem Salz des Diamidobenzanilids wesentlich verschieden war. Es ist höchst wahrscheinlich das Chlorid der erwünschten Base, der also die Formel:

$$C_{13}H_{11}N_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_4 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$$

zukommen würde.

Weitere Versuche müssen indessen diese Vermuthung bestätigen.

---

366. Paul Wagner: Ueber Nitrokresol.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXI.)

Bei der Fortsetzung meiner Arbeit [1]) musste ich leider die Erfahrung machen, dass sich die Salze des Mononitrokresols beim Kochen der Lösungen, oder beim Erhitzen im trocknen Zustande mehr oder weniger zersetzen, was mir die Darstellung reiner Salze bedenklich erschwerte.

Ausserdem vermag das Nitrokresol aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure kaum auszutreiben. Das Natriumsalz $C_6H_3.CH_3.NO_2.ONa$ besteht aus dunkelrothen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; dasselbe ist ausser dem Kaliumsalz, welches ihm in

[1]) Wagner, diese Ber. VII, 535.

Digitized by Google

allen Eigenschaften gleicht, das einzig beständige Salz. Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat aus der Lösung des Natriumsalzes als ziegelrother Niederschlag aus, doch ist es wegen seiner Zersetzbarkeit nicht gut krystallisirt zu erhalten.

Das Bleisalz bildet einen orangegelben, in Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag.

Das Bariumsalz krystallisirt aus einer einigermassen concentrirten Lösung in hellrothen Krystallschuppen, die sich ebenfalls beim Kochen zersetzen.

Das von Duclos [1]) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kresol dargestellte Nitrokresol scheint mit dem meinigen identisch zu sein und wäre es leicht möglich, dass man dasselbe bei der Destillation mit Wasserdampf im krystallinischen Zustande erhalten könnte.

Da jedoch nähere Eigenschaften nicht angegeben sind und mir dasselbe augenblicklich nicht zur Verfügung stand, so habe ich einen Vergleich zwischen beiden nicht anzustellen vermocht.

Amidokresol — Oxytoluidin.

Von den beiden bekannten Amidophenolen wurde das eine von Hrn. A. W. Hofmann [2]) aus Nitrophenol durch Schwefelwasserstoff in alkalischer Lösung, das andere von Hrn. Fritzsche [3]) durch Eisen und Essigsäure dargestellt.

Um die entsprechende Kresolverbindung darzustellen, wurde das Mononitrokresol mit Zinn und Salzsäure digerirt, bis die gelbe Farbe verschwunden war, wobei die Operation wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz in einem mit aufrechtstehendem Kübler verbundenen Kolben vorgenommen wurde.

Aus dem Zinndoppelsalz wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und sodann die salzsaure Base in einem Strome von Schwefelwasserstoff bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft, wobei jedoch eine, wenn auch geringe Zersetzung stattfand.

Am reinsten erhält man das Salz, wenn man es aus einer ätherischen Lösung der unten zu beschreibenden Base durch Zusatz von Salzsäure darstellt. In Berührung mit der Luft zersetzt es sich sehr leicht und ergab in Folge dessen eine Chlorbestimmung nicht ganze genaue Zahlen, welche aber dennoch annähernd der Formel:

$$C_6H_3.CH_3.NH_2.OH.HCl$$

entsprachen.

	Theorie.	Versuch.
HCl	22.88	22.18.

[1]) Duclos, Jahresber. 12, 471.
[2]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIII, 351.
[3]) Fritzsche, Ann. Chem. Pharm. CX, 166.

Digitized by Google

Die Salzsäureverbindung krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen schwer löslich sind.

Ein Platindoppelsalz daraus darzustellen ist mir nicht gelungen, da selbst das trockne salzsaure Amidokresol von Platinchlorid gelöst wurde, welche Lösung sich sodann beim Erhitzen zersetzte.

Um die freie Base abzuscheiden bediente ich mich mit Vortheil des Ammoniaks, durch welches dieselbe aus einer concentrirten wässerigen Lösung im krystallinischen Zustande gefällt wurde.

Nach dem Auswaschen mit kaltem und dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, wurde ein völlig reines Product erhalten.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte folgende der Formel:

$$C_6 H_3 . CH_3 . NH_2 . OH$$

entsprechende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_7	84	68.29	67.95
H_9	9	7.32	7.74
N	14	11.38	—
O	16	13.01	—
	123	100.00.	

Die reine Base krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind, dagegen von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden. Eine ätherische Lösung im Vacuum verdampft liefert grosse Krystalle, die eine röthliche Färbung besitzen, was jedenfalls von einer geringen Zersetzung herrührt.

Da sich diese durch Schönheit der Krystallform auszeichneten, so habe ich Hrn. Dr. C. Hintze einige davon übersendet, welcher mir gütigst folgende Mittheilungen über dieselben hat zukommen lassen:

„Krystallsystem: Rhombisch,
Axenverhältniss: Brachydiagonale,
zu Makrodiagonale,
zu Verticale,

$$a : b : c = 0.9536 : 1 : 1.6939.$$

Beobachtete Flächen:

$$c = oP = (\infty a : \infty b : c),$$
$$o = P = (a : b : c),$$

mit den Winkeln

$o : o$ makrod. Polkante $= 95^0\ 50'$,
$o : o$ brachyd. Polkante $= 100^0\ 33'$,
$o : o$ Mittelkante $= 135^0\ 40'$,
$o : c$ $= 112^0\ 10'$.

Digitized by Google

Röthlich braune, ziemlich durchsichtige Krystalle, mit glänzenden, aber sehr unebenen Flächen, tafelförmig nach der Basis ausgebildet.

Die optische Axenebene ist das Makropinakoid, die erste Mittellinie die Verticale, der spitze scheinbare Axenwinkel in Luft für

roth = 44° 24',
gelb = 44° 46,
grün = 45° 35'.

Die Doppelbrechung ist ziemlich stark und positiv".

Diazokresol.

Salzsaures Amidokresol wurde mit absolutem Alkohol, welcher mit salpetriger Säure gesättigt war, übergossen und darauf die Lösung so lange mit absolutem Aether versetzt, bis eine milchige Trübung eintrat.

Leider zeigte sich jedoch die gebildete Verbindung zu löslich, als dass sie in reinem Zustande und in genügender Menge hätte erhalten werden können. Um aber doch einigermassen Aufschluss über den Verlauf der Reaction zu erhalten, setzte ich zur Lösung Platinchlorid und erhielt ein dem Platinsalmiak sehr ähnliches Platindoppelsalz, welches in Wasser ziemlich schwer löslich war.

Der Formel

$$(C_7 H_6 ON{=}{=}N.HCl)_2 Pt Cl_4$$

entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_{14}	168	24.70	—	24.79
H_{14}	14	2.06	—	2.39
N_4	56	8.23	—	—
O_2	32	4.70	—	—
Cl_6	213	31.30	—	—
Pt	197.4	29.01	29.01	—
	680.4	100.00.		

Wird das Platindoppelsalz der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man ein Chlorkresol, über welches ich jedoch der geringen Ausbeute wegen, bis jetzt noch keine näheren Angaben zu machen im Stande bin.

Nitrokresoläther.

Das trockne Silbersalz des Nitrokresols wurde in Jodmethyl, welches noch zur Abschwächung der Reaction mit Aether verdünnt war, nach und nach eingetragen.

Da bei der analogen Darstellungsweise des Nitrophenolmethyläthers vor der Ausscheidung von metallischem Silber gewarnt wird, so gebrauchte ich jegliche Vorsichtsmassregeln, um dieses zu verhüten.

Digitized by Google

Nichtsdestoweniger schied sich schon beim geringsten Zusatz von Nitrokresolsilber metallisches Silber, dem nur wenig Jodsilber beigemengt war, aus. Dennoch setzte ich den Versuch fort, um zu erfahren, ob sich vielleicht ein anderes Product bilde und erhielt, nachdem die Reaction zu Ende geführt und der Aether und das Jodmethyl nach dem Filtriren der Flüssigkeit abdestillirt waren, ein gelbes Oel, welches in einem Strome Wasserdampf überdestillirt wurde.

Beim Trocknen im Vacuum wurde das Oel allmählich leichtflüssiger und nahm eine hellgelbe Farbe an.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung lieferte der Formel:

$$C_6 H_3 . CH_3 . NO_2 . O CH_3$$

entsprechende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_8	96	57.48	57.26
H_9	9	5.39	5.41
N	17	8.39	—
O_3	48	28.74	—
	167	100.00.	

Der Nitrokresoläther siedet bei 274°, doch erleidet er bei dieser Temperatur eine theilweise Zersetzung.

Er ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich, dagegen wird er von Aether leicht aufgenommen. Mit alkoholischem Ammoniak bei 160 — 180° digerirt lieferte er das bei 168° schmelzende Nitrotoluidin, welches mir zur Darstellung des Nitrokresols gedient hatte.

---

367. F. v. Dechend: Vorläufige Mittheilung über Selenbenzamid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXII.)

Nach Cahours[1]) bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol das geschwefelte Benzamid, $C_7 H_7 NS$, welches sich in Gestalt schwefelgelber Krystalle aus der tief rothgefärbten Lösung abscheidet. Stellt man den Versuch statt mit Schwefelwasserstoff mit Selenwasserstoff an, so addirt sich unter ähnlichen Bedingungen auch letzterer dem Benzonitril hinzu. Auch hier tritt nach kurzem Einleiten eine blutrothe Färbung der ursprünglich farblosen Flüssigkeit ein und nach dem Verdunsten des Alkohols unter der Luftpumpe und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether scheiden sich lange, glänzend-goldgelbe Nadeln aus, deren Analyse die Annahme, dass sich eine entsprechende Selenverbindung gebildet habe, rechtfertigte. Die Formel

[1]) Cahours, Compt. rend. XXVII, 289.

Digitized by Google

$C_7 H_7 N Se$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_7	84	45.65	45.70	45.82
H_7	7	3.80	4.4	4.01
N	14	7.61	—	—
Se	79	42.92	—	—
	184	100.00.		

Leider bedingte der Schluss des Semesters auch den Schluss der Untersuchung, so dass speciellere Angaben über das Selenbenzamid erst späterhin erfolgen können, und ich mich für heute begnügen muss, nur noch kurz eines naheliegenden Versuches zu gedenken. Vor einigen Jahren hat Hr. Prof. Hofmann gezeigt[1]), dass dem geschwefelten Benzamid durch Kochen mit Jod die Hälfte des Schwefels entzogen wird, wodurch ein schön krystallisirter Körper

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 CN \\ C_6 H_5 CN \end{matrix}\right\} S$$

entsteht. Bei analogem Versuch mit dem Selenbenzamid beobachtete ich, wie dort eine Schwefel-, so hier eine Selen-Ausscheidung, wodurch ein in Wasser nicht, dagegen in Alkohol leicht löslicher Körper gebildet wird, dessen Analyse, man kann kaum daran zweifeln, zu der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_5 CN \\ C_6 H_5 CN \end{matrix}\right\} Se$$

führen wird.

---

368. Cäsar Schöller: Ueber aromatische Sulfine.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXIII.)

Die interessanten, mit dem Namen Sulfine bezeichneten Verbindungen gehören sämmtlich der Fettreihe an, während solche mit aromatischen Radicalen bis jetzt unbekannt waren.

Um diese Lücke auszufüllen, habe ich einige Versuche angestellt, über deren Ergebnisse ich mir im Folgenden in Kürze zu berichten erlaube.

Ich beabsichtigte zunächst durch Einwirkung von Methyljodid auf Benzylsulfid, das ich nach der Angabe von Märcker[2]) bereitet hatte, Dibenzylmethylsulfinjodid darzustellen.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 646.
[2]) Märcker, Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 75.

Digitized by Google

Das Resultat entsprach den gehegten Erwartungen nicht, obwohl ich die beiden Körper sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei 100° auf einander einwirken liess.

Anstatt des in Aussicht genommenen Körpers entstand ein Gemenge von Benzyldimethylsulfinjodid und Trimethylsulfinjodid, wobei zu bemerken ist, dass der erstere dieser beiden Körper sich in grösseren Mengen bildet, wenn man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen lässt.

Bringt man 2 Th. Methyljodid und 3 Th. Benzylsulfid in ein Kölbchen und lässt das Gemenge 2 Tage stehen, oder digerirt es während 10 Stunden im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100°, so erhält man eine rothbraune, ölige Masse, die am Boden und den Wänden des Gefässes feine Krystalle absetzen lässt.

Zur Reinigung schüttelt man das Product mit Wasser, filtrirt dann durch ein benetztes Filter, auf dem eine ölige Masse zurückbleibt, und führt die in Lösung befindlichen Jodide durch Schütteln mit Chlorsilber in die entsprechenden Chloride über. Zur Trennung der beiden entstandenen Sulfine kann man die Lösung ihrer Chloride mit Platinchlorid fractionirt fällen, und die einzelnen Fractionen durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser reinigen.

Es fallen zuerst schöne, lange, orangerothe Nadeln aus, deren Analyse ergab, dass sie die Formel:

$$[C_7 H_7 (CH_3)_2 SCl]_2 PtCl_4$$

besitzen, die also aus Benzyldimethylsulfinplatinchlorid bestehen, wie ein Vergleich der dieser Formel entsprechenden, theoretischen Werthe mit den Versuchszahlen ergiebt:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{18}	216	30.15	29.83	—
H_{26}	26	3.63	3.84	—
S_2	64	8.93	—	—
Pt	199.4	27.55	—	27.46
Cl_6	213	29.74	—	—
	716.4	100.00.		

Die zuletzt ausgefallenen Krystalle des Platinsalzes stellten orangerothe Prismen dar; eine Platinbestimmung führte auf die Formel

$$[(CH_3)_3 SCl]_2 PtCl_4$$

wie aus dem Vergleich der gefundenen und für diese Formel berechneten Platinprocente hervorgeht.

	Theorie.	Versuch.
Pt	34.98	34.53.

Hieraus ergiebt sich, dass der zweite hier entstandene Körper mit dem

Digitized by Google

von Cahours[1]) bereits beschriebenen Trimethylsulfinplatinchlorid identisch ist.

Die erwähnten Resultate erklären den bei der Einwirkung des Methyljodids auf Benzylsulfid stattfindenden Vorgang folgendermaassen:

Zunächst setzen sich Jodmethyl und Benzylsulfid in Benzyljodid und Methylsulfid um:

$$2\,(CH_3\,J) + (C_7\,H_7)_2\,S = 2\,C_7\,H_7\,J + (CH_3)_2\,S.$$

Das gebildete Methylsulfid verbindet sich dann einerseits mit dem Benzyljodid zu Benzyldimethylsulfinjodid.

$$(CH_3)_2\,S + (C_7\,H_7)\,J = C_7\,H_7\,(CH_3)_2\,SJ,$$

andererseits mit einem weiteren Mol. Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid

$$(CH_3)_2\,S + (CH_3)\,J = (CH_3)_3\,SJ.$$

Hieraus wird ersichtlich, dass höchstens die Hälfte des entstandenen Benzyljodids zur Bildung der Sulfinverbindung verbraucht wird, während die andere Hälfte in der vorher erwähnten braunen, ölartigen Masse zurückbleibt, in der es sich durch seinen laucharfigen, widerlichen, zu Thränen reizenden Geruch zu erkennen giebt.

Um es in dieser Masse von dem unzersetzten Benzylsulfid zu trennen, suchte ich es durch Wasserdämpfe überzutreiben, beobachtete aber bei Anstellung des Versuchs, dass auch eine gewisse Menge von Benzylsulfid von den Wasserdämpfen mit übergerissen wurde, was ich durch den Nachweis von Schwefel in dem Inhalt der Vorlage constatiren konnte.

Als ich das in der Vorlage enthaltene Oel einige Stunden mit wässerigem Ammoniak digerirte, bildete sich auf der wässerigen Lösung eine zweite Schicht, die bald zu grossen Blättern krystallinisch erstarrte. Diese wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 91° und bestanden, wie die Analyse ergab, aus Tribenzylamin:

	Theorie.		Versuch.
C_{21}	252	87.80	87.13
H_{21}	21	7.32	7.48
N	14	4.88	—
	287	100.00.	

Während Jodmethyl sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit Benzylsulfid verbindet, verläuft die Reaction bei Anwendung von Aethyljodid unter gleichen Umständen viel langsamer, so dass man in diesem Falle die Einwirkung besser durch Digeriren bei 100° im zugeschmolzenen Glasrohr vor sich gehen lässt. Auch hier erhielt ich mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Product.

Eine Platinbestimmung führte auf die Formel:

---

[2]) Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 352.

Digitized by Google

$[C_7 H_7 (C_2 H_5)_2 S Cl]_2 PtCl_4$

wie ein Vergleich der dieser Formel entsprechenden theoretischen Platinprocente, mit der durch den Versuch gefundenen Zahl ergiebt

	Theorie.	Versuch.
Pt	25.56	25.06

und möchte es keinem Zweifel unterliegen, dass wir es hier mit dem Platinsalze des Benzyldiäthylsulfinchlorids zu thun haben.

Ich gedenke, meine Versuche weiter fortzusetzen und unter andern auch die Einwirkung des Aethylenbromids auf Benzylsulfid in das Bereich meiner Studien zu ziehen.

---

369. C. Loring Jackson: Ueber einige neue organische Selenverbindungen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

In der Absicht, Körper darzustellen, welche sich den organischen Schwefelverbindungen zur Seite stellen, aber an Stelle des Schwefels Selen enthalten, wurde nach Wöhler's und Dean's[1]) Methode Selennatrium bereitet, indem das Selen durch Salpetersäure oxydirt, sodann die selenige Säure mit Soda neutralisirt und das Salz durch Kohle zu Selennatrium reducirt wurde. Wie Hr. Rathke[2]) gezeigt hat, entsteht hierbei nicht Natriummonoselenid, sondern -diselenid, was die folgende Untersuchung bestätigt.

Gleiche Gewichtsmengen Natriumdiselenid und Benzylchlorid ($Na_2 Se_2 + 2 C_7 H_7 Cl$) wurden zusammen am aufrechten Kühler gekocht. Nach einiger Zeit wurde die Masse in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystallflocken aus. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde die Substanz unter der Luftpumpe getrocknet. Der Körper zesetzt sich leicht oberflächlich durch Einwirknng der Luft, besonders im directen Sonnenlicht, wobei er sich roth färbt. Die Analyse zeigt, dass er aus Dibenzyldiselenid bestand.

	Theorie für $(C_7 H_7)_2 Se_2$.	Versuch.
C	49.40	48.13
H	4.01	4.48.

Der Körper besitzt keinen Geruch. Er schmilzt bei 90°; das Erstarren findet erst lange Zeit nach dem Schmelzen statt. Er löst sich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem, und in Aether. In Wasser ist er unlöslich. Salzsäure wirkt nicht darauf ein.

---

[1]) Wöhler und Dean, Ann. Chem. Pharm. XC, 1.
[2]) Rathke, Ann. Chem. Pharm. CLII, 308.

Digitized by Google

Bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure dagegen findet schon in der Kälte eine starke Reaction statt, unter Ausgabe von rothen Dämpfen. Beim Erkalten schieden sich sternförmige Gruppen von Krystallnadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper rein erhalten; er erwies sich als benzylselenige Säure $C_7 H_7 SeO, OH$.

	Theorie.	Versuch.
C	41.17	41.61
H	3.92	4.24.

Die Säure ist also der von Hrn. Rathke[1]) beschriebenen äthylselenigen Säure analog zusammengesetzt. Sie ist in reinem Zustande weiss und krystallisirt bei langsamer Verdunstung in schönen platten Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 85°. Die Verbindung ist wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, sie reagirt stark sauer und treibt die Kohlensäure aus ihren Salzen. Sie besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Durch Auflösen der Säure in wässrigem Ammoniak und Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks erhält man das sehr lösliche Ammoniaksalz in warzenförmigen Krystallaggregaten.

Aus der Lösung des Ammoniumsalzes fällt Silbernitrat ein weisses Silbersalz, $C_7 H_7, SeO, OAg$, welches durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, in welchem es etwas löslich ist, in haarförmigen Krystallen zu erhalten ist.

	Theorie.	Versuch.
Ag	34.72	34.33.

Das Silber wurde als Chlorid bestimmt, da beim Erhitzen nicht alles Selen vom Silber zu entfernen war. Bei 100° schwärzt sich das Salz.

Durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Soda, wurde ein weisses sehr lösliches Natriumsalz dargestellt. Bariumcarbonat liefert ein weisses, ebenfalls sehr lösliches Bariumsalz. Durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Bleinitrat erhält man das in kaltem Wasser unlösliche Bleisalz in krystallinischen Flocken.

Phosphorpentachlorid erzeugt ein krystallinisches Säurechlorid, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Um ein den Sulfinen analoges Selenin zu erhalten, wurde nun ferner Dibenzyldiselenid mit Methyljodid behandelt. Das Gemisch blieb in verschlossener Flasche zwei Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der Inhalt schwarz geworden. Derselbe wurde mit Wasser behandelt, und die wässerige Lösung sodann möglichst vollständig von einem schwarzen öligen Rückstand abgegossen, welcher

[1]) Rathke a. a. O.

Digitized by Google

einen höchst widerwärtigen Geruch besitzt und die Augen stark angreift. Die wässerige Lösung gab beim Verdampfen farblose Krystalle. Da durch Zusatz von Silberoxyd alkalische Reaction eintrat, so war die Gegenwart eines Selenins anzunehmen. Die Lösung wurde mit Chlorsilber digerirt, bis sich kein Jodsilber mehr bildete. Die filtrirte Lösung wurde sodann mit Platinchlorid versetzt, welches einen gelben Niederschlag hervorrief. Derselbe löste sich schwer in heissem Wasser woraus er in dunkelrothen Octaedern krystallisirte.

Die Analyse zeigte, dass der gebildete Körper die Platinverbindung eines Trimethylselenins ist.

	Theorie für $[(CH_3)_3 SeCl]_2 PtCl_4$.	Versuch. I.	II.	III.
C	10.90	11.42	—	—
H	2.72	2.79	—	—
Pt	29.89	—	29.29	29.27.

Der Grund, dass nicht Benzylselenin, sondern Trimethyselenin erhalten wurde, ist wohl darin zu suchen, dass wahrscheinlich anfänglich gebildetes Benzylmethylseleninjodid $(C_7 H_7)_2 SeCH_3 J$ sich mit zwei weiteren Moleculen Jodmethyl unter Bildung von Benzyljodid umgesetzt hat, ähnlich wie dies von Hrn. Schöller[1]) für das Benzylsulfid nachgewiesen ist. Ein gemischtes Methylbenzylselenin, analog der von Hrn. Schöller erhaltenen Schwefelverbindung wurde nicht beobachtet. Uebrigens liegen hier auch die Verhältnisse insofern anders, als das Jodmethyl in meinen Versuchen auf ein Diselenid einwirkte, während es in dem Schöller'schen Versuch mit einem Monosulfid in Reaction trat.

Mit der weiteren Ermittelung dieses Processes bin ich noch beschäftigt.

---

370. Bernhard Proskauer: Ueber Selencyanäthylen und Selencyanmethylen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXV.)

Durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanid auf Aethylenbromid haben Buff[2]) und gleichzeitig Sonnenschein[3]) einen Körper von der Formel $C_2 H_4 (CNS)_2$ erhalten, der sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet und als Aethylensulfocyanid zu bezeichnen ist.

Ich habe es unternommen die diesem Körper entsprechende Verbindung der Selenreihe darzustellen und in ihren Eigenschaften zu studiren, und erlaube mir in wenigen Worten Folgendes mitzutheilen.

---

[1]) Vergl. den vorhergehenden Aufsatz.
[2]) Buff, Ann. Chem. Pharm. CVI, 229.
[3]) Sonnenschein, J. pr. Chem. LXV, 257.

Digitized by Google

Das zu meinen Versuchen dienende Selencyankalium bereitete ich mir nach der von Crookes[1]) gegebenen Vorschrift, und schlug im Uebrigen den von Buff (l. c.) vorgezeichneten Weg ein.

Wird in einem mit aufrechtstehenden Kühler verbundenen Kölbchen eine alkoholische Lösung von Kaliumselencyanid mit Aethylenbromid digerirt, so scheidet sich Kaliumbromid aus. Die Reaction ist beendet, wenn die Bildung des letzteren Salzes nicht mehr beobachtet wird. Man destillirt dann den Alkohol ab, behandelt zur Entfernung des gebildeten Kaliumbromids und des überschüssigen Kaliumselencyanids mit Wasser, wobei das andere Product der Reaction im unreinen Zustande in gelben, zu Bündeln vereinigten Nadeln zurückbleibt, die, aus reinem Alkohol umkrystallisirt, vollkommen weiss erscheinen.

Die Analyse dieser Krystalle führt zu der Formel:

$$C_2 H_4 (CN Se)_2,$$

wie aus folgenden Daten ersichtlich ist:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_4	48	20.16	20.26	20.32	—
H_4	4	1.68	2.06	2.26	—
N_2	28	17.78	—	—	—
Se_2	158	66.38	—	—	65.8
	238	100.00.			

Die Selenbestimmung führte ich durch vorsichtiges Schmelzen der Substanz mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat und Fällen der entstandenen Selensäure mit Bleinitrat aus.

Das Aethylenselencyanid zeichnet sich, im Gegensatz zu den meisten andern organischen Selenverbindungen, durch seine grosse Stabilität aus. Es bildet schöne weisse Nadeln, die in kaltem Wasser und Aether unlöslich, in heissem Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich sind, sich aber aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen.

Sie schmelzen bei 128°, indem sie sich zu einer braunen, unangenehm riechenden Flüssigkeit zersetzen.

Das Aethylenselencyanid ist löslich in concentrirter und verdünnter Salpetersäure und fällt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure wird es oxydirt, indem eine Selenosäure entsteht, deren Analyse sie als das der Selenreihe angehörige Analogon der von Buckton und Hofmann[2]) entdeckten Disulfätholsäure erwies, der also die Zusammensetzung:

$$C_2 H_4 \left\{ \begin{matrix} HSeO_3 \\ HSeO_3 \end{matrix} \right.$$

zukommt.

[1]) Crookes, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII, 158.
[2]) Buckton und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. C, 148.

Digitized by Google

Das Bariumsalz $C_2 H_4 Ba (SeO_3)_2$ erfordert 32.6 pCt. Barium, während 32.04 pCt. gefunden wurden.

Die Diselenätholsäure ist sehr zerfliesslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich und weniger stabil wie das Aethylenselencyanid, indem sich leicht Selen abscheidet. Sie treibt Kohlensäure aus deren Salzen aus.

Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich, das Bariumsalz löst sich in heissem Wasser.

Aehnlich wie Aethylenbromid wirkt auch Methylenjodid auf Kaliumselencyanid unter Bildung von Methylenselencyanid ein.

Nach längerem Digeriren von Methylenjodid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumselenocyanid färbt sich der Inhalt des Kölbchens, in dem die Operation vorgenommen wird, braun. Ist eine Veränderung der Farbe nicht mehr bemerkbar so ist die Umsetzung vollendet. Das Methylenselencyanid wird durch Umkrystallisiren von den äusserst unangenehm riechenden Nebenproducten getrennt. Es krystallisirt aus Alkohol im Vacuum in millimeterlangen Rhomboëdern, die sich unter Abscheidung von Selen erst gelb, dann roth färben.

Es ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kaltem und heissem Alkohol, aus dem es durch Wasser gefällt wird.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Bei der Schwierigkeit, das Methylenselencyanid zu reinigen, sind die Versuchszahlen nicht so scharf mit der Theorie übereinstimmend wie es wünschenswerth wäre.

Doch lassen sie keinen Zweifel, dass dem in Rede stehenden Körper die Formel:

$$\cdot CH_2 (CNSe)_2$$

zukommt.

Diese Formel verlangt 16.07 pCt. Kohlenstoff und 0.89 pCt. Wasserstoff, während ich 16.4 pCt. Kohlenstoff und 1.55 pCt. Wasserstoff gefunden habe. Uebrigens ist ja auch die entsprechende Schwefelverbindung erst jüngst noch von Fräulein Lermontoff[1]) im hiesigen Laboratorium dargestellt worden.

Gerade wie der entsprechende Aethylkörper löst sich das Methylenselencyanid in warmer Salpetersäure, aus der es beim Erkalten wieder ausfällt.

Beim längeren Digeriren beider Substanzen bildet sich eine Säure, die ein schwer lösliches Bariumsalz, ein unlösliches Blei- und Silbersalz liefert.

Die Analyse dieser Säure habe ich bis jetzt nicht ausführen können, bezweifle aber nicht, das ihr die Formel:

[1]) Lermontoff, diese Berichte VII, 1282.

Digitized by Google

$$CH_2 \begin{cases} HSeO_3 \\ HSeO_3 \end{cases}$$

zukommt, was ich durch spätere Versuche nachzuweisen gedenke.

---

371. Julie Lermontoff: Ueber das Sulfocyanmethylen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVI.)

Aus fast gleichzeitig veröffentlichten Versuchen von Buff[1]) und Sonnenschein[2]) ist es bekannt, dass sich Aethylenbromid und Sulfocyankalium zu einem schön krystallisirten Körper, dem Sulfocyanäthylen:

$$C_2H_4(CNS)_2,$$

umsetzen. Ein entsprechender Versuch in der Methylenreihe war bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Um das Sulfocyanmethylen darzustellen, wurden 2 Mol. Sulfocyankalium mit 1 Mol. Methylenjodid in alkoholischer Lösung zusammengebracht und 2—3 Stunden lang im Wasserbade mit aufrechtstehendem Kühler digerirt. Die Digestion darf nicht zu lange fortgesetzt werden, auch ist es rathsam, einen grossen Ueberschuss von Alkohol zu vermeiden, weil sich sonst unter Entwickelung eines starken Geruches nach Blausäure eine braune, harzige Substanz bildet, welche das Product der Reaction in unerfreulicher Weise verunreinigt. Nach 2 bis 3stündigem Erhitzen erfolgt eine starke Absonderung von Jodkalium; lässt man nunmehr den Inhalt des Kolbens erkalten, so scheiden sich aus der alkoholischen Lösung nach einiger Zeit prachtvolle, prismatische Krystalle aus, welche das zuerst niedergefallene Jodkalium als dicke Schicht bedecken.

Diese Krystalle werden von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei geringe Mengen einer braunen, harzartigen Substanz als unlöslicher Rückstand zurückbleiben. Durch Verdampfen des Alkohols liefert die Mutterlauge noch eine weitere reichliche Ausbeute von denselben Krystallen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper schneeweiss und erscheint, je nach Concentration der Lösung, in langen Prismen, feinen Nadeln oder rhombischen Blättchen.

Die Analyse dieses prachtvollen Körpers liess keinen Zweifel darüber, dass hier das Methylensulfocyanat:

$$C_3H_2N_2S_2 = CH_2(CNS)_2$$

vorlag.

Der eben gegebenen Formel entsprechen folgende Werthe:

---

[1]) Buff, Ann. Chem. Pharm. C, 229.
[2]) Sonnenschein, J. pr. Chemie LXV, 257.

Digitized by Google

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_2	36	27.69	28.06	27.78	—	—
H_2	2	1.54	1.98	1.98	—	—
N_2	28	21.54	—	—	—	—
S_2	64	49.23	—	—	49.26	49.20
	130	100.00.				

Das Sulfocyanmethylen ist in allen seinen Eigenschaften dem Sulfocyanäthylen vollkommen analog. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wobei die Wasserdämpfe einen stechenden, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch annehmen. Aus alkoholischer Lösung kann es leicht durch Wasser ausgefällt werden; der Niederschlag besteht aus einem verfilzten Haufwerk feiner Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Sulfocyanmethylens liegt bei 102° (Normalthermometer von Geissler, uncorr.). Proben von verschiedenen Darstellungen und verschiedenen Krystallisationen zeigten immer denselben Schmelzpunkt. Obgleich zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt bei homologen Körpern noch keine eigentliche Gesetzmässigkeit aufgefunden worden ist, so beobachtet man doch im Allgemeinen, dass mit der Erhöhung des Moleculargewichtes auch der Schmelzpunkt steigt; hier zeigt sich aber die entgegengesetzte Erscheinung, insofern der Schmelzpunkt des Sulfocyanäthylens (90°) niedriger liegt.

Ueberführung des Sulfocyanmethylens in Disulfometholsäure. Bekanntlich hat Buff[1]) durch Oxydation des Sulfocyanäthylens Disulfätholsäure erhalten, aus dem Sulfocyanmethylen musste der Analogie nach die Disulfometholsäure entstehen. Diese letzte Säure ist vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und auf vielerlei verschiedene Weisen dargestellt worden. Zur Vervollständigung dieser vielseitigen Forschungen habe ich versucht, die Disulfometholsäure auch durch Oxydation des Sulfocyanmethylens zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurde reines Sulfocyanmethylen mit Salpetersäure oxydirt. Ich fand aber, dass man, während die Oxydation des Sulfocyanäthylens mit der grössten Leichtigkeit von statten geht, indem nur ganz geringe Mengen Schwefelsäure auftreten, bei der Oxydation der entsprechenden Methylenverbindung einigen Schwierigkeiten begegnet, insofern sich bei Anwendung concentrirter Salpetersäure mit Vorliebe Schwefelsäure bildet, und nur geringe Mengen Disulfometholsäure entstehen. Lässt man ein Gemisch von verdünnter und con-

[1]) Buff, Ann. Chem. Pharm. C, S. 229.

Digitized by Google

centrirter Salpetersäure einwirken, so muss man so lange kochen, dass auch jetzt nur Spuren der gesuchten Säure erzeugt werden, während die Hauptmenge der angewandten Substanz wieder zu Schwefelsäure oxydirt wird. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man dem gepulverten Sulfocyanmethylen so viel conc. Salpetersäure zusetzt, als eben zur Auflösung nothwendig ist, kurze Zeit erhitzt, und die Flüssigkeit alsdann sogleich auf dem Wasserbade eindampft. Hat man durch mehrmaliges Eindampfen die überschüssige Salpetersäure entfernt und kocht nun die wieder mit Wasser verdünnte Lösung mit einem Ueberschusse von Bariumcarbonat, so erhält man nach dem Abfiltriren das Bariumsalz der Disulfometholsäure in schönen, rectangulären Blättern. Diese Krystalle haben genau das Aussehen und den eigenthümlichen Perlmutterglanz der Verbindung, wie sie von Hrn. Prof. Hofmann[1]) in seiner, in Gemeinschaft mit Buckton ausgeführten Arbeit über die Disulfosäuren beschrieben wird.

Einmal aus Wasser umkrystallisirt und bei 190° getrocknet, liefert das Salz bei der Analyse 43.83 pCt. Barium. Die Formel:

$$CH_4S_2O_6$$

verlangt 44.05 pCt. Barium.

---

372. A. Steiner: Einwirkung des Broms auf Methylacetat.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVII; vorgetr. vom Verfasser.)

In Heft 7 dieses Jahrganges der Berichte habe ich der Gesellschaft einige Versuche mitgetheilt, die die Darstellung des dibromirten Methans aus dem Methylacetat, beziehungsweise das Studium der Einwirkung des Broms auf den Methyläther der Essigsäure zum Gegenstande hatten. Ich gelangte zu dem Schlusse, dass das Brom eine andere Wirkung auf den Methyläther der Essigsäure ausübe, als dies bei dem Aethylacetat der Fall ist, insofern, während das Letztere durch Brom in Bromäthyl und gebromte Essigsäure verwandelt werde, das Methylacetat, von dem nur ein kleiner Theil Zersetzung erleide, in gebromte Aether übergehe. Dieses auffallend verschiedene Verhalten beider Aether gegen Brom hatte keine Erklärung.

Ich habe nun in Folge einer denselben Gegenstand betreffenden Untersuchung Grimaux's[2]) die Einwirkung des Broms auf Methylacetat von Neuem studirt und gefunden, dass ich bei meiner früheren Untersuchung, wie dies Grimaux vermuthet, in der That mit einem, durch Aceton verunreinigtem Präparate gearbeitet habe. Obgleich ich das Methylacetat als reines, gewaschenes bezogen hatte, war dasselbe

[1]) Hofmann und Buckton, Ann. Chem. Pharm. C, S. 129.
[2]) Im Auszug diese Berichte VII, S. 786.

Digitized by Google

gleichwohl fractionirt worden; allein der Siedepunkt des Methylacetats 55° und des Acetons 56° fallen beinahe zusammen, so dass eine Trennung beider Körper auf diesem Wege eine Unmöglichkeit ist. Nun habe ich freilich einen Gehalt des Methylacetats an Aceton nicht vorausgesetzt, so dass ich den bei 55° siedenden Antheil getrost der Einwirkung des Broms aussetzte. Das Resultat war, dass ich einen Körper erhielt, der unter Wasser krystallisirte und, den ich nach dem Ergebnisse der Analyse als sechsfach bromirtes Methylacetat ansprach.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung des sechsfach bromirten Methyläthers und des Pentabromacetons, so findet man, dass beide Körper nur im Gehalt an Kohlenstoff wesentlich differiren, der Bromgehalt jedoch fast derselbe ist. Ich stelle zur Vergleichung die Procentgehalte beider Körper zusammen:

Es verlangt:

	C_3HBr_5O.	$C_3H_6O_2$.	Gefunden.
C	7.9	6.6	6.7
H	0.2	—	0.1
Br	88.3	87.7	87.8 und 87.9
O	3.6	5.8	—

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stehen, wie man sieht, näher den für sechsfach bromirtes Methylacetat, als den für Pentabromaceton sich berechnenden Zahlen. Da ich nun, wie gesagt, um so weniger Grund hatte, den zur Untersuchung benützten Methylessigäther als acetonhaltig anzunehmen, da derselbe bei seiner Darstellung mit Wasser gewaschen war, so lag nichts näher, als den gefundenen Körper als sechsfach bromirtes essigsaures Methyl aufzufassen. Als ich den Versuch wiederholte, und zwar mit einem Methylacetat, das aus ganz reinem aus Methyloxalat bereiteten Methylalkohol gewonnen worden war, habe ich den Körper in der That nicht erhalten. Dies ist ein genügender Beweis, dass der fragliche Körper nicht von dem Methylacetat, sondern von dem dem Methylacetat beigemengten Aceton herstammte, um so mehr, da ein Zusatz nur eines Tropfens Aceton zu dem ganz reinen Aether bei der Behandlung mit Brom sogleich die von mir früher als sechsfach bromirtes Methylacetat bezeichnete Verbindung lieferte.

Der gefundene Wasserstoffgehalt von 0.1 pCt. findet nun seine Erklärung, und dass der Kohlenstoff um 1.2 pCt. zu niedrig gefunden wurde, führe ich, wie dies auch neu angestellte Analysen bestätigen, auf eine ölige Verunreinigung zurück, die den Krystallen, welche auf angeführte Art aus acetonhaltigem Methylacetat erhalten wurden, selbst nach öfterem Umkrystallisiren hartnäckig anhaftet.

Der für fünffach gebromtes essigsaures Methyl gehaltene Körper,

Digitized by Google

der aus den Mutterlaugen des sechsfach bromirten Methyläthers erhalten wurde, fällt nach den gegebenen Auseinandersetzungen natürlich von selbst weg, und ist ebenfalls nichts Anderes, als mit dem angeführten öligen Körper stark verunreinigtes Pentabromaceton.

Diese meine Versuche ergaben aber zugleich, dass ein Methylacetat, zu dessen Darstellung nicht aus Methyloxalat gewonnener Methylalkohol verwendet wurde, immer acetonhaltig ist, dem selbst durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Aceton nicht entzogen werden kann; so dass das Brom das schärfste Reagens auf diese Verunreinigung abgiebt.

Der zur Einwirkung des Broms verwendete, käufliche, schon gewaschene, essigsaure Methyläther wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, getrocknet und fractionirt, ohne dass das Aceton entfernt werden konnte; Brom gab selbst nach viermaligem Waschen des Aethers mit Wasser immer noch die Acetonreaction, während saure schwefligsaure Alkalien nicht die geringste Spur davon nachwiesen.

---

373. C. Osterland: Zur Kenntniss der Malonsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXVIII.)

Die zu meinen Versuchen angewendete Säure wurde nach dem Verfahren der HH. Kolbe und Müller aus Monochloressigäther dargestellt. Die in mehrfachen Operationen gewonnene Ausbeute liess viel zu wünschen übrig.

Malonsäuremethyläther. Da ich den Methyläther darstellen wollte, so hab' ich, nachdem das Bleisalz mit Schwefelsäure zersetzt worden war, die Malonsäure mit Silbernitrat gefällt und das gebildete Silbersalz mit Jodmethyl behandelt.

Der entstandene Malonsäuremethyläther ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 175—180°; bei —14° wird er noch nicht starr. Von Wasser wird er allmählich zersetzt. Er ist löslich in Alkohol und Aether, dagegen unlöslich in Wasser. Das Vol.-Gew. bei 22° ist 1.135.

Die Analyse ergab die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung:

$$C_5 H_8 O_4 = C_3 H_2 (CH_3)_2 O_4.$$

		Theorie.	Versuch.
C_5	60	45.45	45.53
H_8	8	6.06	6.27
O_4	64	48.49	—
	132	100.00.	

Die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen wurde zu 66.79 gefunden (Theorie 66).

Digitized by Google

Malonamid. Es entsteht aus dem Aether durch Digestion mit wässerigem Ammoniak. Nachdem der Aether sich aufgelöst hat, verdampft man im Wasserbade zur Trockne und krystallisirt aus wasserhaltigem Alkohol um.

Das Malonamid ist löslicher in heissem Wasser und Alkohol als in kaltem und krystallisirt daraus in silberglänzenden Nadeln. In absolutem Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

Der Formel:

$$C_3 H_6 N_2 O_2 = C_3 H_2 (NH_2)_2 O_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
Stickstoff	27.45	27.55.

Aus dem Malonamid erhält man durch Kochen mit vielem Wasser, welches durch fortwährenden Zusatz von Ammoniak alkalisch gehalten wird, das Ammoniumsalz der Malonaminsäure, mit deren Untersuchung ich gegenwärtig noch beschäftigt bin.

---

374. S. Reymann: Ueber einige Derivate des secundären Butylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXIX.)

Von den Derivaten des secundären Butylalkohols sind noch sehr wenige bekannt, offenbar, weil der Erythrit, die Muttersubstanz des Alkohols, nicht leicht zugänglich ist. Im Handel ist er nicht zu haben, obwohl seine Darstellung sich eigentlich mehr für eine chemische Fabrik, als für ein wissenschaftliches Laboratorium eignet, da sie viel Raum, besonders aber grosse Gefässe beansprucht. Ein halber Centner der *Roccella tinctoria, var. fuciformis*, lieferte mir nach dem Verfahren von Stenhouse[1]) 430 g. oder 1.72 pCt. Erythrit. 300 g. Erythrit gaben mir nach der von de Luynes[2]) angegebenen Methode mit 3600 g. Jodwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1.99 reducirt, 410 g. oder 90.7 pCt. der theoretischen Ausbeute des bei 118° siedenden secundären Butyljodids.

Butylmercaptan. Zunächst gewann ich durch Digestion des Butyljodids mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat das Mercaptan. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem, an *Asa foetida* erinnerndem Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Siedepunkt 84—85°; sein Vol.-Gew. ist 0.8299 bei 17°. Der Formel $C_4 H_{10} S$ entsprechen folgende Werthe:

---

[1]) Stenhouse, Jahresb. 1867, 735.
[2]) de Luynes, Jahresb. 1864, 498.

Digitized by Google

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_4	48	53.34	52.67	—
H_{10}	10	11.11	11.29	—
S	32	35.55	—	35.14
	90	100.00.		

Da die Darstellung des Mercaptids nach der gewöhnlichen Methode mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht gelang, so wurde eine alkoholische Lösung von Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt, das als weisses amorphes Pulver gefällte Mercaptid mit kaltem Alkohol, worin es fast unlöslich ist, gewaschen und aus einer grossen Menge kochenden Alkohols umkrystallisirt. Es bildet äusserst kleine, schuppenartige, fett anzufühlende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 189° liegt. Die Formel

$$C_8 H_{18} Hg S_2 = (C_4 H_9)_2 Hg S_2$$

verlangt 52.91 pCt. Quecksilber. Die Analyse ergab 52.27 und 52.64 pCt. Quecksilber.

Von den anderen Metallverbindungen des Mercaptans konnte ich nur noch das Mercaptansilber in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten. Ganz auf analoge Weise wie das Mercaptid dargestellt, bildet es äusserst kleine, zarte Nadeln, die anfangs weiss, sich trotz vorsichtigen Trocknens im Vacuum bald gelblich färben und dabei den Geruch des Mercaptans entwickeln. Bei der Analyse wurden 55.26 und 55.16 pCt. Silber erhalten. Die Formel $C_4 H_9 Ag S$ verlangt 54.82 pCt. Silber.

Die Kupferverbindung von schöner, hellgelber Farbe zersetzt sich sehr bald. Aus einer Lösung von Bleiacetat wird durch eine alkoholische Lösung des Mercaptans eine gelbe, schmierige Substanz gefällt, deren unerquickliches Aussehen zu einer näheren Untersuchung nicht einladend erschien.

Butylsulfid. Der Schwefeläther des secundären Butylalkohols, durch Digestion einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium mit Jodbutyl dargestellt, bildet eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von unangenehmem, lauchartigem Geruch, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; er siedet bei 165°, das Vol.-Gew. ist bei 23° 0.8317. Die Versuchszahlen lassen über die Formel $C_8 H_{18} S = (C_4 H_9)_2 S$ keinen Zweifel.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.	Versuch. III.
C_8	96	65.76	65.50	65.53	—
H_{18}	18	12.33	12.44	12.49	—
S	32	21.91	—	—	21.69
	146	100.00.			

Digitized by Google

In der Hoffnung aus dem Schwefelbutyläther durch Behandlung mit Jodmethyl das Dibutylmethylsulfinjodid zu gewinnen, liess ich Jodmethyl in äquivalenter Menge auf Schwefelbutyl einwirken. Da in der Kälte keine Reaction eintrat, wurde das Gemisch zwei Stunden lang bei 100° digerirt, und alsdann das Reactionsproduct im Wasserbade eingedampft. Zunächst entwichen Dämpfe eines höchst unangenehm riechenden Körpers, alsdann Jodwasserstoffsäure in bedeutender Menge; im Rückstande verblieb ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, wobei sich Spuren von Jod ausschieden, schön krystallisirt erhalten wurde. Die bei 100° getrockneten Krystalle zeigten indessen einen Jodgehalt, welcher von demjenigen des in Aussicht genommenen Körpers ganz und gar abwich.

In zwei aus verschiedenen Operationen stammenden Producten wurde übereinstimmend 61.33 und 61.39 pCt. Jod gefunden, während das Dibutylmethylsulfinjodid

$$(C_4 H_9)_2 CH_3 SJ$$

nur 44.09 pCt. Jod enthält.

Offenbar hatte sich in Folge einer tief greifenden Zersetzung das gewöhnliche Trimethylsulfinjodid

$$(CH_3)_3 SJ$$

gebildet, dessen Jodgehalt 62.25 pCt. beträgt. Aehnliche Umbildungen sind übrigens auch schon von Hrn. Dehn und neuerdings wieder von Hrn. Schöller und Hrn. Jackson beobachtet worden.

Noch mögen hier einige zur Darstellung der Amine des secundären Butylalkohols angestellten Versuche kurz erwähnten werden.

Um zu dem reinen primären Monamin zu gelangen, wählte ich den Weg über das Senföl. Letzteres wurde nach der von Hrn. Prof. Hofmann[1]) angegebenen Methode dargestellt; es besass genau den bereits angegebenen Siedepunkt von 159.5°. Das Senföl wurde alsdann mit concentrirter Schwefelsäure in das Amin übergeführt, gerade so, wie Hr. Prof. Hofmann das Amin aus dem Cochleariaöl erhalten hatte. Der Siedepunkt des Amins lag bei 63°, wie auch für das Amin aus dem natürlichen Cochleariaöl gefunden worden ist. Die unzweifelhafte Identität des Cochleariaöls mit dem Senföle des secundären Butylalkohols wird hierdurch auf's Neue bekräftigt.

Das leicht lösliche Chlorhydrat des Amins giebt ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in goldgelben Blättern krystallisirendes Platindoppelsalz, dessen Analyse die erwarteten Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.
Platin	35.35	35.19.

[1]) Hofmann, diese Ber. VII, 149.

Digitized by Google

Lieben und Rossi[1]) fanden, dass das primäre Amin des normalen Butylalkohols aus Blei-, Kupfer-, Silber-, Magnesium- und Thonerdesalzlösungen die Metalle als Oxydhydrate fällt, und dass ein Ueberschuss des Fällungsmittels die Niederschläge des Silbers und Kupfers wieder löst. Das Amin des secundären Butylalkohols fällt dieselben Metalle aus ihren Lösungen als Oxydhydrate, löst aber nur Silberoxyd- und Thonerdehydrat, hingegen keine Spur von Kupfer- oder Zinkhydrat, das nach Würtz[2]) von einem Ueberschuss des Gährungsbutylamins gelöst wird.

Eine nicht unwesentliche Abweichung des Amins des secundären Butylalkohol vom Gährungsbutylamin liegt ferner in dem Verhalten gegen Oxalsäureäther. Während letzteres mit Oxalsäureäther in der Kälte sofort eine Ausscheidung von Butyloxamid veranlasst, erhält man diesen Körper aus dem primären Amin des secundären Butylalkohols weder in der Kälte, noch durch kürzere oder längere Digestion bei 100°.

Ebensowenig wie es Reimer[3]) gelungen ist, die quartäre Base des Gährungsbutylamins zu erhalten, konnte ich diese Verbindung aus dem Amin des secundären Butylalkohols darstellen. Durch wiederholtes Digeriren der Amine mit Jodbutyl bei 100° wurden bedeutende Mengen gasförmigen und condensirten Butylens gebildet. Die Quantität der Amine war durch wiederholtes Digeriren mit Jodbutyl derart zusammengeschrumpft, dass an eine Trennung des secundären vom tertiären Amin, die bei grösseren Mengen schwer genug ausführbar ist, bei den mir zu Gebote stehenden geringen Mengen nicht zu denken war. Es konnten übrigens, dem Siedepunkte nach zu urtheilen, vom tertiären Butylamin nur geringe Mengen gebildet worden sein.

So leicht sich aus den normalen Alkoholen die Amine bis zur quartären Base gewinnen lassen, gelingt dies beim primären Pseudobutylalkohol nur noch bis zum tertiären Amin, während sich beim secundären Butylalkohol selbst das tertiäre Amin nur schwer zu bilden scheint und man beim tertiären Butylalkohol bisher nur auf Umwegen das primäre Amin erhalten konnte.

---

375. M. T. Lecco aus Belgrad: Ueber einen dem Magdalaroth analogen Farbstoff.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXX.)

In seiner Abhandlung über das Magdalaroth hat Hr. Prof. Hofmann[4]) bereits die Beobachtung mitgetheilt, dass sich bei der Ein-

[1]) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 172.
[2]) Würtz, Ann. Chem. Pharm. XCIII, 124.
[3]) Reimer, Jahresb. 1870, 487.
[4]) Hofmann, diese Berichte II, 413.

Digitized by Google

wirkung von Anilin und Toluidin auf Azodinaphtyldiamin zwei durch ihre Fluorescenzerscheinungen ausgezeichnete, rothe Farbstoffe bilden, welche dem unter denselben Bedingungen durch Naphtylamin entstehenden sehr ähnlich sind. Er hat ferner die Ansicht ausgesprochen, dass der von den HHrn. Martius und Griess[1]) durch Erhitzen von Azodiphenyldiamin mit salzsaurem Anilin erhaltene blaue Farbstoff wahrscheinlich die dem Magdalaroth entsprechende Verbindung in der Benzolreihe sein möge, eine Ansicht, welche durch spätere in Gemeinschaft mit Hrn. A. Geyger[2]) ausgeführte Versuche bestätigt worden ist.

Die durch Wechselwirkung von Azodinaphtyldiamin einerseits und Anilin und Toluidin andererseits entstehenden Farbstoffe sind bisher nicht genauer untersucht worden. Es schien gleichwohl von Interesse, die von der Theorie angedeutete Zusammensetzung dieser mit so merkwürdigen Eigenschaften begabten Körper auch durch den Versuch festzustellen.

Ehe ich jedoch über die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche Bericht erstatte, sei es mir vergönnt, einige Bemerkungen über das als Ausgangspunkt dienende Material, das Azodinaphtyldiamin vorauszuschicken. Dieser Körper wurde nach der Methode der HHrn. Perkin und Church[3]) dargestellt, indem man auf 2 Mol. salzsaures Naphtylamin, 1 Mol. Kaliumnitrit und 1 Mol. Kaliumhydrat einwirken liess.

Bei dieser Darstellung kommt es wesentlich darauf an, dass die angewendeten Lösungen den richtigen Concentrationsgrad haben. Wendet man z. B. eine kaltgesättigte Lösung von salzsaurem Naphtylamin an (eine solche Lösung enthält 3.5 g. Salz in 100 cbcm. Wasser von 17°), so erfolgt auf Zusatz von mässig concentrirten Lösungen von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrit augenblickliche Abscheidung eines mit grossen Mengen harziger Materien gemengten Productes. Sucht man diesem Uebelstande durch Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen zu begegnen, so kann der Fall eintreten, dass das Kaliumnitrit gar nicht mehr zur Wirkung kommt und nur durch das Alkali die freie Base gefällt wird, welche zunächst als weisse Färbung erscheint, aus der sich aber bald lange Nadeln ausscheiden. Und nicht nur der Grad der Verdünnung spielt bei diesem Processe eine wichtige Rolle, sondern auch die Temperatur, so dass es schwer sein würde, eine für alle Fälle brauchbare Vorschrift für die Bereitung der Azobase zu geben. Je kälter die Lösung des Salzes ist, destoweniger braucht man sie zu verdünnen. Man wird stets

[1]) Martius und Griess, Monatsberichte der Berl. Akad. 1866, S. 171.
[2]) Hofmann und Geyger, diese Berichte V, 472.
[3]) Perkin und Church, Chem. Soc. An. 3.

Digitized by Google

wohlthun, einen Vorversuch zu machen und nur dann an die Darstellung grösserer Mengen heranzutreten, wenn der beim Vermischen der Lösungen entstehende Niederschlag nicht dunkelbraun, sondern bräunlich roth erscheint.

Das auf diese Weise als rothbrauner Niederschlag erhaltene Azodinaphtyldiamin lässt sich bequem durch Auflösen in einer Mischung von Alkohol und Aether reinigen. Die kochend heiss filtrirte Lösung wird allmählich mit heissem Wasser versetzt, bis eine Färbung entsteht. Nach einigen Augenblicken scheidet sich alsdann das Azodinaphtyldiamin in rothbraunen Nadeln aus, welche das Licht metallisch grün reflectiren. Durch Anwendung von Alkohol allein, wie es Hr. Perkin angiebt, ist mir die Reindarstellung der Azobase, welche für die Umwandlung in Farbstoff erste Bedingung ist, nicht gut gelungen.

Noch will ich bemerken, dass ich den Schmelzpunkt des reinen Azodinaphtyldiamins wesentlich anders gefunden habe, als ihn Hr. Perkin angiebt. Nach dem genannten Forscher liegt derselbe bei 135°, die von mir dargestellte reine Base verschiedener Bereitung schmolz stets bei 173—175°.

Was nun die Umwandlung dieses Körpers in die dem Magdalaroth entsprechende, theilweise wenigstens der Phenyl- und Tolylreihe angehörige Farbstoffe anlangt, so durfte man erwarten, dass sie sich nach den Gleichungen:

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_6H_7N = C_{26}H_{19}N_3 + H_3N$$

und

$$C_{20}H_{15}N_3 + C_7H_9N = C_{27}H_{21}N_3 + H_3N$$

vollziehen würde.

Um diese Auffassung durch den Versuch zu bethätigen, erhitzte ich Azodinaphtyldiamin mit salzsaurem Paratoluidin längere Zeit auf 170 bis 180°. Die erhaltene Schmelze enthielt neben dem entstandenen rothen Farbstoff reichliche Mengen Salmiak, was schon als Beweis gelten konnte, dass die Reaction ähnlich wie bei der Bildung des Magdalaroths verlaufen sei. Um den gebildeten rothen Farbstoff zu isoliren, wurde das Rohproduct nach dem Auswaschen des Salmiaks in das salzsaure Salz verwandelt und aus demselben die Base durch Alkali wieder ausgefällt. Nachdem man diese beiden Operationen mehrere Male wiederholt hatte, wurde das salzsaure Salz aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch es allerdings unter starkem Substanzverlust schliesslich in kleinen Nadeln mit metallisch grünem Reflex erhalten wurde.

Die Analyse zeigte, dass man es in der That mit einem Salze von der Zusammensetzung:

$$C_{27}H_{21}N_3, HCl$$

zu thun hatte.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Salz ist in Alkohol

Digitized by Google

leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung zeigt die nämliche Fluorescenzerscheinung wie das Magdalaroth selbst. Die rein wässerige Lösung zeigt diese Erscheinung nicht, doch kommt sie durch Versetzen derselben mit wenigen Tropfen Alkohol zum Vorschein.

Ich beabsichtige, diese Untersuchung weiter fortzusetzen und namentlich noch einige weitere Salze der bereits beschriebenen Farbstoffe, sowie auch den entsprechenden Körper der Phenylreihe darzustellen.

---

376. A. W. Hofmann: Ueber das ätherische Oel von *Lepidium sativum*.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXI.)

In Mittheilungen, welche der Gesellschaft vor einigen Monaten vorgelegen haben [1]), wurde gezeigt, dass die ätherischen Oele von *Tropäolum majus* und *Nasturtium officinale* vorwiegend aus den Nitrilen beziehungsweise der Phenylessig- und Phenylpropionsäure bestehen. Dieses unerwartete Ergebniss musste den Wunsch rege machen, die ätherischen Oele noch einiger anderer den genannten nahestehender Pflanzen zu untersuchen. Die Erfüllung dieses Wunsches ist wiederum durch das lebhafte Interesse möglich geworden, welches Hr. Dr. Hugo Trommsdorff diesen Versuchen hat schenken wollen.

Von einer ganzen Reihe von ätherischen Oelen, welche derselbe die Güte gehabt hat in seinem Laboratorium für mich destilliren zu lassen, ist mir eines noch zeitig genug vor Beginn der Ferien zugegangen, um es alsbald untersuchen zu können. Es ist dies das ätherische Oel der gewöhnlichen Kresse (Gartenkresse im Gegensatz zu Brunnenkresse), *Lepidium sativum*, einer Pflanze, welche wie die Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*) der Familie der Cruciferen angehört.

Was die Darstellung anlangt, so theilt mir Hr. Trommsdorff mit, dass die Pflanze unmittelbar nach dem vollständigen Abblühen in einem Holzbottig auf dem ein Metallhelm aufsass, mit Wasserdampf destillirt wurde. Da dem wässrigen Destillat keine Oelschicht aufschwamm, so wurde es mit Benzol ausgeschüttelt, welches dem Wasser eine sehr erhebliche Menge Oel entzog. 73 Kg. der Pflanze lieferten 84 g. des nahezu reinen Oeles.

Wie ich es erhielt war dasselbe klar und durchsichtig von lichtgelber Farbe, welche aber bei der Rectification alsbald verschwand.

Hatte mich schon der Geruch des Lepidiumöls lebhaft an den des Tropäolumöls erinnert, so musste durch die Bestimmung des Siede-

---

[1]) Hofmann, diese Berichte VII, 518.

Digitized by Google

punktes jeder Zweifel schwinden, dass beide Pflanzen dasselbe ätherische Oel liefern, nämlich das Nitril der Phenylessigsäure. Das Lepidiumöl siedete bei 226°.5 (corr. 231°.5); der Siedepunkt des Tropäolumöls war zu 226° (corr. 231°.9) gefunden worden. Drei Viertheile des rohen Oeles zeigten den eben angeführten Siedepunkt. Die ersten Fractionen des Destillates enthalten kleine Mengen einer schwefelhaltigen Verbindung, deren Natur ich bisher nicht im Stande gewesen bin, festzustellen.

Zur Feststellung der Identität beider Substanzen durfte gleichwohl die Darstellung der Phenylessigsäure nicht unterlassen werden. Beim Kochen mit Alkali entwickelt das Lepidiumöl Ströme von Ammoniak, die durch Zerlegung des gebildeten Natriumsalzes mit Salzsäure abschiedene Säure zeigte, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, den Schmelzpunkt 77°; die Phenylessigsäure schmilzt bei 76.5. Zum Ueberfluss wurde noch ein Silbersalz dargestellt, dessen Analyse 44.45 pCt. Silber lieferte. Die Formel:

$$C_8 H_7 Ag O_2$$

verlangt 44.44 pCt. Silber.

Die Phenylessigsäure lässt sich auch mit Leichtigkeit durch kurzes Erhitzen des Nitrils mit Salzsäure auf 200° erhalten. Beim Erkalten des Rohres erhält man die Säure in nahezu reinen Krystallen.

Correspondenzen.

377. H. Schiff aus Florenz, den 24. Juli 1874.

Von der reichen Sammlung italienischer Weine, welche auf der Wiener Weltausstellung figurirte, sind 520 Proben von F. Sestini, G. Del Torre und A. Baldi auf ihr spec. Gewicht und den Gehalt an Alkohol, freier Säure, festem Rückstand bei 110° und Asche untersucht worden. Bezüglich des Ausführlicheren verweise ich auf den umfassenden Bericht (*Esame comparativo dei vini italiani inviati alla nostra internazionale di Vienna*, 86 Seiten) und begnüge mich hier mit Angabe einiger Grenzwerthe. Der mittlere Alkoholgehalt der italienischen Weine ist ein relativ hoher, er beträgt 13 — 14 Vol. pCt.; nur sehr wenige Sorten enthalten unter 10 pCt., dagegen viele südliche, namentlich sicilianische Weine 16—20 pCt. und einzelne (Marsala) bis zu 22 pCt. Alkohol. Der Gehalt an freier Säure, mittelst $\frac{1}{10}$ Normalalkali bestimmt, beträgt im Mittel 6 — 7 p. mille und erreicht selbst bei den an Säure reichsten (venetianischen) Weinen nicht 1 pCt. Der Gehalt an festem Rückstand ist sehr verschieden und im Allgemeinen von Norden nach Süden zunehmend. Die Mineralsubstanzen erreichen

Digitized by Google

nur in wenigen Fällen ½ pCt.; viele Weine enthalten 3—4 p. mille, die meisten aber weniger.

Bei 82 der besten Weine wurde ausserdem der Gehalt an Gerbstoff, Glykose, Glycerin (approximativ), sowie das Verhältniss zwischen fixen nnd flüchtigen Säuren bestimmt. Der Zuckergehalt beträgt in vielen sicilianischen Weinen 13—20 pCt., er nimmt gegen Norden hin rasch ab und bei den meisten Sorten aus Mittel- und Nord-Italien beträgt er nur 1—2 pCt. Der Gerbstoff scheint zu dem Zucker in umgekehrtem Verhältniss zu stehen. Er ist im Allgemeinen nur in geringer Menge vorhanden, etwa 1—2 pro mille und bei den zuckerreichen Weinen nur etwa ½ pro mille. Der höchse Glyceringehalt findet sich in den sicilianischen Weinen, erreicht aber kaum 1½ pCt. Der Gehalt an flüchtigen Säuren beträgt 1—2 p. mille, im Durchschnitt etwa ¼ des Gesammtsäuregehalts. Die aromatischen Weine enthalten die relativ grössten Mengen von flüchtigen Säuren.

Im 5. Hefte der *Gazz. chim.* legt E. Pollacci seine Versuche über Bildung von Gyps in einem mit Wasser befeuchteten Gemenge von Schwefel und Calciumcarbonat ausführlich dar und bestätigt auch, dass die organischen Substanzen der Ackererde diese Gypsbildung befördern. Auch die Carbonate von Ba, Sr und Mg werden unter gleichen Verhältnissen in Sulfate verwandelt, am langsamsten das Mg-Carbonat. Die Zusammenstellung einer Anzahl von Analysen schwefelhaltiger Bodenarten ergiebt, dass in denselben kein Carbonat, wohl aber Sulfat in grösserer Menge enthalten ist. Pollacci erinnert an das Zusammenvorkommen von Gyps und Schwefel und macht darauf aufmerksam, dass in Sicilien ein bedeutender Gypsgehalt des Bodens als günstige Anzeige bei Aufsuchung von Schwefelgruben betrachtet wird. Im Allgemeinen bespricht er, inwiefern jene Reaction für Geologen und für Agricultur von Wichtigkeit sein könne. Pollacci verspricht durch später mitzutheilende Versuche, zu beweisen, dass es sich bei der besprochenen Reaction um eine directe Oxydation des Schwefels handle:

$$S^2 + 3\,O^2 + 2\,H^2O = 2\,S\,H^2\,O^4.$$

Auch in denjenigen Fällen, wo Calciumcarbonat unter dem Einfluss von H^2S in Gyps übergegangen sei, werde der H^2S nicht direct oxydirt, sondern vielmehr erst der aus letzterem durch den Sauerstoff der Luft ausgeschiedene, fein vertheilte Schwefel. Die Möglichkeit einer vorangängigen Bildung von CaS lässt Pollacci unbeachtet.

Es schliesst sich hieran eine Mittheilung von F. Sestini über den Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung mittelst Destillation. Die Angabe der Bergleute in der Romagna, „dass der Gyps den Schwefel auffresse", erklärt sich nach Sestini's directen Versuchen dadurch, dass Gyps und destillirender Schwefel sich zu SO^2 und CaS umsetzen: $CaSO^4 + 2S = 2SO^2 + CaS$.

Digitized by Google

Bei der Schmelztemperatur des Schwefels erfolgt diese Reaction nur in geringem Maasse und an und für sich würde sie also bei dem sog. Calcaronebetrieb keinen bedeutenden Schwefelverlust veranlassen. Der Verlust wird aber durch den Umstand vergrössert, dass die Austreibung und Verflüchtung des Krystallwassers des Gypses eine Wärmemenge absorbirt, welche durch verbrennenden Schwefel geliefert werden muss. Wird Schwefel unter gleichen Umständen über Gyps und über Calciumcarbonat abgetrieben, so lässt letzteres nach Sestini's Versuchen weit mehr Schwefelcalcium entstehen, als ersterer. Die Carbonat, Sulfat, Sulfür und freien Schwefel enthaltenden Rückstände sind im gepulverten Zustande für die Agricultur verwendbar.

In einer längeren, keinen kürzeren Auszug gestattenden Abhandlung über Türkischrothfärberei verbreitet sich A. Romegialli namentlich über die Rolle, welche die Thonerde-Oelsäureseife dabei spiele. Er nimmt an, dass sich ein aus Alizarin, Fettsäure und Thonerde gebildeter Lack auf die Faser ablagere.

A. Cossa veröffentlicht im 9. Bande der Akten der Turiner Akademie eine mineralogisch-chemische Untersuchung eines Olivinfels (Cherzolith) von Locana bei Ivrea. Härte 6.5; Dichte 3.307 und nach dem Schmelzen 3.157. Von den mittelst mikroskopischer und mechanischer Analyse darin aufgefundenen Mineralien wurden Olivin, Diopsid und Enstatit durch die quantitative und Chromit durch die qualitative chem. Analyse verificirt.

---

378. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

3799. S. Hickson, London. „Präservirung von Fleisch."

Datirt 14. December 1872. P. P.

Das lufttrocken gewordene Fleisch wird mit krystallisirtem Rohzucker in Fässern verpackt.

3803. Baron de Malortie und J. E. T. Woods, London. „Präservirung von Nahrungsmitteln."

Datirt 16. December 1872.

Fleisch, Fisch, Gemüse u. s. w. werden in frischem Zustande in eine mehr oder weniger concentrirte Lösung von essigsaurem Ammoniak getaucht und nachher an der Luft trocknen gelassen. Handelt es sich um Aufbewahrung der Nahrungsmittel für längere Perioden, Monate oder Jahre, so packt man die Stoffe in mit genannter Salzlösung gefüllte Büchsen oder Fässer.

Kochen, Braten u. s. w. so zubereiteter Artikel treibt das essigsaure Ammoniak mit Leichtigkeit aus. Die Nahrungsmittel sollen frei von dem süsslichen Geschmacke sein, den ihnen essigsaures Natron ertheilt.

3809. S. K. Konn, London. (Für A. N. Ladiguine, Petersburg.) „Elektrisches Licht."

Datirt 16. December 1872.

Die Kohlenelectroden befinden sich in einer hermetisch verschliessbaren Laterne,

Digitized by Google

die mit Stickstoff oder sonst einem die Verbrennung nicht unterstützenden Gase gefüllt ist.

3829. J. F. Lackersteen, London. „Darstellung von Wasserstoffgas."

Datirt 17. December 1872.

Ueberhitzter Wasserdampf wird über erhitztes Manganoxyd geleitet. Genaue Einhaltung der rechten Temperaturen (nicht angegeben welche) und der Zeitdauer der Berührung des Dampfes mit dem Oxyde soll gute Resultate in Bezug auf Abscheidung von Wasserstoff geben.

3847. J. Norman Lockyer, F.R.S., London. „Quantitative Bestimmung von Metallen in Legirungen."

Datirt 18. December 1872.

Eine grössere Zahl von verschiedenen Normallegirungen ist so arrangirt auf einer circulären Scheibe, dass jede derselben leicht und rasch vor die Spalte eines Spectroskops gebracht werden kann. Beobachtet man nun das durch Elektricität hervorgerufene Spectrum einer zu bestimmenden Legirung und gleichzeitig damit das einer Normallegirung, deren Zusammensetzung genau bekannt ist, so lässt sich aus der Uebereinstimmung der Spectra die Zusammensetzung der zu untersuchenden Legirung angeben.

[Hr. Lockyer hat in der hiesigen Münze, in der Absicht, obiges Verfahren für das übliche Probiren zu substituiren, eine Reihe von Versuchen angestellt, doch verlautet noch nichts von günstigen Erfolgen.]

3853. F. B. Houghton, London. „Papierbrei."

Datirt 19. December 1872.

Ausgenützter Hopfen wird in geschlossenen Gefässen unter einem Drucke von 175 bis 180 Pfund auf den Quadratzoll mit Aetznatronlauge von $2\frac{1}{2}$—4° Beaumé gekocht.

3886. A. Prince, London. (Für P. Barthel, F. Capitaine und P. Holzmann, Frankfurt a./M.) „Darstellung von reinem Asphalt."

Datirt 21. December 1872. P. P.

Die natürlich vorkommenden Asphalte werden in mit Dampf erhitzten Gefässen mittelst Schwefelkohlenstoff oder Benzol ausgezogen, die klare Lösung wird durch Siebe gegossen, und aus selber nachher das Lösungsmittel abdestillirt.

3889. J. Senior, New Ross, Irl. „Zubereitung von Häuten."

Datirt 23. December 1872.

Die Enthaarung und Entfleischung der Häute wird mit Aetznatron anstatt Aetzkalk vorgenommen.

3915. G. H. Smith, New York. „Carbonisiren von Thon, Gyps u. s. w."

Datirt 24. December 1872.

Kunst- und Decorationsgegenstände aus Thon, Gyps u. dergl. werden in Theeröl, geschmolzenes Harz und ähnliche flüssige Kohlensubstanzen getaucht und nachher bei gelinder Wärme gebrannt. Man macht durch diese Behandlung die Gegenstände dauerhafter, härter und äusserst politurfähig. Wo Erhitzen bis auf Rothgluth erfordert wird, schliesst man die Gegenstände in Kapseln ein, um das Verbrennen der festen Kohle zu verhindern.

3919. T. Williams, Roath bei Cardiff, Engl. „Feuerfestes Material."

Datirt 26. December 1872.

Ein Gemenge von zwei Theilen belgischem Silbersand mit einem Theile kieselsäurehaltigen Pfeifenthon.

Digitized by Google

3949. J. Higgin, Manchester, und J. Stenhouse, London. „Behandlung von Färberei-Abflusswässern."

Datirt 30. December 1872.

Um die Arsen- und Phosphorsalze aus den zum Fixiren (dem sogenannten „Kothen") der Beizen gebrauchten Lösungen wiederzugewinnen, verfahren die Patentinhaber folgendermaassen: Das Abflusswasser wird mit einem Eisen- oder Mangansalze vermengt, das Gemenge durch Zusatz von Kalkmilch alkalisch gemacht und absetzen gelassen. Der das Arsen und den Phosphor enthaltende Niederschlag wird, nach Decantiren der darüberstehenden, klaren Mutterflüssigkeit, auf Tuchfiltern drainirt, eine Probe desselben auf Gehalt von Basen geprüft und die ganze Masse mit soviel Einfachschwefelnatrium versetzt, dass ein Aequivalent dieses letztern auf je ein Aequivalent Base falle; das so erhaltene Gemisch wird mit Wasser flüssig gemacht und in mit Dampf erhitzten Pfannen zwei Stunden lang gekocht. Die resultirende klare Lösung enthält arsenig-, arsen- und phosphorsaures Natron; sollte in selber auch ein wenig Schwefelnatrium zugegen sein, so oxydirt man es mittelst unterchlorigsauren Natrons. Die Lösung ist nun zu neuem „Kothen" verwendbar; in Füllen, wo sie zu alkalisch befunden wird, neutralisirt man mit einer Mineralsäure.

3952. R. Longley, Worsbrough Dale bei Barnsley, Engl. „Mittel gegen Kesselstein."

Datirt 30. December 1872.

Eine Mischung von Rohholzessig und Kohlentheer — etwa 1 per Cent des letztern — wird von Zeit zu Zeit in den Kessel injicirt. Je eine Pferdekraft erfordert ungefähr eine halbe Gallone der Mischung.

3956. J. H. Johnson, London. (Für E. Leconte, Paris.) „Mais-Stärke."

Datirt 30. December 1872.

Das Maiskorn wird in Aetznatron erweichen gelassen und dann in Kübeln aus Drahtgeflecht in reines Wasser gebracht. Nach dem Auswaschen zerquetscht man das Korn zwischen Mühlsteinen, über welche man Wasser strömen lässt. Die abfliessende Milch wird mit mehr Wasser verdünnt und dann durch Siebe auf eine schief liegende ausgebreitete Fläche geleitet. Das Sieb hält die Faserstoffe und sonstige grössere feste Theile des Kornes zurück; das durchgegangene Stärkemehl setzt sich aus der Milch schon auf der geneigten Fläche nieder, während die fetten stickstoffhaltigen Bestandtheile des Kornes mit der strömenden Flüssigkeit in grosse Kufen gelangen. Das Stärkemehl wird gesammelt, sorgfältig gewaschen, um Gluten und letzte Spuren von Aetznatron fortzuschaffen, und ist nun zum Gebrauche bereit. Handelt es sich um Aufbewahrung und Versendung, so muss es natürlich noch getrocknet werden.

Die faserigen Rückstände in den Sieben können entweder als Viehfutter benutzt oder zu Papierbrei u. s. w. verarbeitet werden.

Die Fettstoffe in den Sammelkufen werden abgeschöpft und finden Verwendung in der Seifenfabrikation.

3959. J. Harrington, Ryde auf Insel Wight. „Künstliches Leder."

Datirt 31. December 1872.

Starkes, ziemlich dickes Papier wird mit Glycerin eingerieben, nachher in irgend einer lederähnlichen Weise gefärbt, zwischen Walzen gepresst und schliesslich mit Schellacklösung bestrichen.

3970. J. H. Johnson, London. (Für Gauduin, Mignon und Rouart, Paris.) „Ueberziehen von Eisen und Stahl mit Kupfer."

Datirt 31. December 1872.

Die in dieser Specification beschriebenen Processe sollen sehr günstige Resultate liefern. Einem Verfahren zufolge wird der zu verkupfernde eiserne oder stählerne

Digitized by Google

Gegenstand in geschmolzenes Kupfer, dessen Oberfläche mit einem aus Kryolith und Phosphorsäure bestehenden Flusse bedeckt ist, getaucht; der einzutauchende Gegenstand muss auf die Temperatur des geschmolzenen Metalles erhitzt werden. Nach einem zweiten Verfahren taucht man die Gegenstände in ein geschmolzenes Gemisch, bestehend aus 1 Theil Kupferchlorid oder Kupferfluorid, 5—6 Theilen Kryolith und ein wenig Chlorbarium. Verbinden des eingetauchten Gegenstandes mit dem negativen Pole einer Batterie beschleunigt den Process des Ueberziehens. Ein drittes Verfahren besteht in dem Eintauchen der zu behandelnden Körper in eine Lösung von oxalsaurem Kupfer und doppeltkohlensaurem Natron in der zehn- bis fünfzehnfachen Menge Wassers, welche Lösung mit einer organischen Säure (Weinsteinsäure, Oxalsäure) ziemlich angesäuert worden ist.

1. C. W. Harrison, London. „Leuchtgas."
Datirt 1. Januar 1873.

Um den Kohlenstoffgehalt des Leuchtgases zu erhöhen, wird es durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff geleitet.

6. W. Stroudley und D. Drummond, Brighton. „Metallgiesserei."
Datirt 1. Januar 1873. P. P.

Die Gussformen, Modelle u. s. w. werden vor dem Einlassen des flüssigen Metalles luftleer gepumpt. Man soll auf diese Weise einen dichten, blasenfreien Guss erhalten.

[Sir Joseph Whitworth, der berühmte Gussstahlverfertiger, schlägt einen geradezu entgegengesetzten Weg ein, um dichte, blasen- und sprungfreie Gussstücke zu erhalten, — er nimmt das Giessen unter einem Drucke von mehreren Atmosphären vor. Der Berichterstatter.]

379. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.
(Bd. 173. Heft 1.)

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Fr. Beilstein in St. Petersburg:
3. Kurbatow, Ap. Ueber einige ätherische Oele. S. 1.
4. Derselbe. Ueber Propionsulfosäure. S. 5.
5. Derselbe. Ueber Aethylsulfonsäureäther. S. 7.
6. Rudnew, W. Ueber isomère Sulfozimmtsäuren. S. 8.
Heumann, Karl. Bildung und Zerlegung von Schwefelmetallen. S. 21.
Salkowski, H. Beiträge zur Kenntniss der Ammoniakderivate des Benzols. S. 39.
Schröder, H. Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper. S. 71.
Weidel, H. Ueber das Cinchonin. S. 76.

II. Dingler's polytechnisches Journal.
(Bd. 213. Heft 1.)

Bode, Fr. Die Reinigung der Schwefelsäure von Arsen auf den sächs. Hüttenwerken bei Freiberg. S. 25.
Peligot. Ueber die zum Prägen der Goldmünzen verwendeten Legirungen. S. 38.
Ebell, Paul. Das Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas. S. 53.
Bischof, K. Neues Kaolinvorkommen bei Göppersdorf (Schlesien). S. 60.
Lagrange, P. Anwendung des phosphorsauren Ammoniaks und des Baryts zur Reinigung des Zuckers. S. 63.
Mebus, A. Analyse von Gemengen von Mono- und Bicarbonaten der Alkalien S. 64.

Digitized by Google

Duclaux, Lechartier und Raulin. Ueber die chemische Reinigung (Entkletten) der Wolle. S. 65.
Gruner, L. Ueber die Heizkraft und die Classification der Steinkohle. S. 70.

III. Monatsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften.

(April 1874.)

Hofmann. Synthese des ätherischen Oels, der *Cochlearia officinalis*. S. 305.
Derselbe. Ueber Crotonylsenföl. S. 313.
Derselbe. Ueber das ätherische Oel von *Tropäolum majus*. S. 317.
Derselbe. Ueber das ätherische Oel von *Nasturtium officinale*. S. 320.
Derselbe. Ueber Methylanilin. S. 324.
Derselbe. Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecul. S. 328.
Tiemann und Haarmann. Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille. S. 333.

IV. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

(Februar 1874.)

Linnemann. Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure. II. Abtheilung: Ueber die bei mittlerer Temperatur in saurer Lösung stattfindende vollständige Hydrogenisation der Acrylsäure zu Propionsäure. S. 239.
Topsöe. Krystallographisch-chemische Untersuchungen. (Mit 4 Tafeln.) VII. Reihe. S. 261.

V. Comptes rendus.

(2ième sem., No. 1, 2, 3.)

Berthelot. Recherches sur la dissolution, cristallisation, précipitation, dilution (suite). p. 8.
Mène, Ch. Analyses de bières et de malts. p. 65.
Becquerel. Des actions chimiques autres que des réductions métalliques produites dans les espaces capillaires. p. 82.
Mayençon et Bergeret. Recherche qualitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques. p. 118.
Barbier, Ph. Action de la chaleur sur les carbures isomères de l'anthracène et leurs hydrures. p. 121.
Mène, Ch. Analyses des échantillons de vins qui figuraient à l'exposition du Pavillon du Progrès. p. 136.
Renard, A. De la passivité du fer. p. 159.
Oppenheim, A., et S. Pfaff. Action du chloroforme sur l'éther acétique sodé. p. 160.
Friedel, C. Sur les composés isomériques $C^2 H^4 IBr$. p. 164.
De Coppet. Sur un développement de chaleur produit par le contact du sulfate de soude avec l'eau, à des températures où les hydrates connus de sulfate de soude ne peuvent exister, et où la solution saturée de ce sel ne le dépose qu'à l'état anhydre. p. 167.
Reboul, E. Ethers du propylglycol normal. p. 169.
Maumené, E.-J. Sur la composition du permanganate de potasse. p. 177.
Derselbe. Nouvelle méthode de dosage des métaux ou des oxydes. p. 179.

VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome XXII. No. 2.)

Lorin. Réclamation de priorité sur l'existence des formines, et sur l'éthérification de l'acide formique au moyen des alcools polyatomiques proprement dits. p. 52.

Digitized by Google

Magnier de la Source, L. Action du brome sur l'acide urique. Contribution à l'étude des iso-alloxanates et de la murexide. p. 56.
Guyard, Antony (Hugo Tamm). Notes minéralogiques. p. 60.
Yvon. Sur la composition de l'hippomane. p. 61.
Delachanal et Mermet. Analyse d'un calcul intestinal d'esturgeon. p. 62.

VII. Journal of the chemical society.

(July 1874.)

Liversidge, Archibald. Note on a New Mineral from New Caledonia. p. 618.
Gladstone and Tribe. Researches on the Action of the Copper-zinc Couple on Organic Bodies: Part VII. On the Chlorides of Ethylene and Ethylidene. p. 615.
Wright and J. Lambert. On Cajeput Oil. p. 619.
Wright. On the Action of Pentasulphide of Phosphorus on Terpenes and their Derivatives. p. 619.
Tommasi. Action of Ammonia on Phenyl- and Cresyl-chloracetamide. p. 623.
Tilden. On Aqua Regia and the Nitrosyl Chlorides. p. 680.
Groves, Ch. Note on the Formation of Ethyl Chloride and its Homologues. p. 686.

VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(No. 25—30.)

Burkart. Mineralkohlen an der Südküste der Ver. Staaten von Nordamerika.
Boutmy. Ueber rationelle Gasverbrennung.
Büttgenbach. Ueber das Dämpfen, An- und Ausblasen der Eisenhohöfen.
Kupelwieser. Das Hüttenwesen auf der Wiener Ausstellung.
Wendt. Antimongewinnung in Canada.
Agjelew. Darstellung von Dachblech am Ural.
Gillon. Ueber einige Cokesöfen.
vom Rath, G. Die Gewinnung und Darstellung des Schwefels in Sicilien.
Landau's Sicherheitslampe.
Randol. Reinigung des Quecksilberstaubes (Stupp).
v. Reichenbach. Zur Frage der Verhüttung der Eisenerze mittelst Braunkohle.
Mechanische Erzaufbereitung (Setzmaschine von Utsch, Windseparation).
Foster. Die Amalgamation der Golderze in Italien.
Bodmer. Anwendung der Eisenhohofenschlacken.
Vergleichung Mexikanischer und Freiberger Silbergruben.
Wärmeentwicklung beim Verwittern von Kobalterzen.
Janoyer. Die Erzeugung von Bessemerroheisen und Umwandlung desselben in Stahl.
Besprechungen. Bedingungen zur Sicherung der Rentabilität von Eisenbahnen. — Geological Survey of Missouri. — Broadhead's Report on the Geological Survey of the State of Missouri. — Hitchcock and Blake, Geological Map of the United States. — W. Siemens, über Brennstoffe und Gewinnung von Eisen und Stahl durch directes Verfahren. — Schilling, das Mineralreich. — Transactions of the American Institute of Mining Ingineers. — Stölzel, Metallurgie des Kupfers.
Notizen. Schutz der Pumpen gegen saure Wasser. Bohrloch bei Löddersborg, Prov. Schonen. Thunberg, transportable Torfmaschine. Brown, über Erzgangbildung. Verhalten des Eisens nach dem Eintauchen in Säure. Egleston, über Ofengasanalyse. Irby, Analyse einer blauen Hohofenschlacke. Prime, chilenische Amalgamation. Grosse Bessemerstahlproduction. Fresenius, Schwefelbestimmung im Roheisen. Dibbits, Löslichkeit des Bleisulfates. Bessemerstahlschienen. Danksofen in Amerika. Wittstein, röthliche Färbung des Bleiweisses. Oberschlesisches Roheisen. Eisenproduction im Clevelanddistrict. Hasenbach, über Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure. Biermann, Wolframeisen und Wolframmanganeisen. Fries, Petroleum in der Provinz Hannover. Rammelsberg, Analyse von

Digitized by Google

Bleiglanz, Blei- und Kupfersteinen. Bessemeranlage in Prevali. Smock, die Magneteisensteine von New Jersey. Phosphor in Bessemereisen. Adams, Behandlung der Gold- und Silbererze auf nassem Wege und durch Pfannenamalgamation ohne Röstung. Personalveränderungen bei der Freiberger Bergakademie. Boussingault, Veränderung des Eisens beim Cementiren. Gewichte von Bergkrystall von Stern in Oberstein. Heumann, Entschweflung des Zinnobers bei niedriger Temperatur. Tilp, Hüttenwesen auf der Wiener Ausstellung. Flagg, über Natronsalpeter. Wolframkupfer. Balling, Kupfer und Zink auf der Wiener Weltausstellung. Tunner, über Danks' und Pernot's Puddelofen. St. Gotthardt Tunnel. Credner, schwedische Silurgeschiebe bei Leipzig und Auffindung von Antimonglanz bei Rosswein in Sachsen.

Referate. Revista minera. Oesterreichisches Berg- und Hüttenmännisches Jahrbuch von v. Hauer. Jarolimek's Erfahrungen im Berg- und Hüttenmännischen Maschinen-, Bau- und Aufbereitungswesen.

Berichtigung:

No. 6. Seite 488, Zeile 10 v. o. lies: „Das feste Chloranilin kann mittelst.." statt: „Das feste kann mittelst.."

Nächste Sitzung: Montag, 12. October.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Sitzung vom 12. October 1874.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der Sitzung vom 27. Juli werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Dr. Tieftrunk, Müllerstr. 184;

2) als auswärtiges Mitglied:

Hr. Aug. Burghand in Göttingen, Universitätslaboratorium.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

18. und 14. Bericht über die Thätigkeit des Offenbacher Vereins für Naturkunde.

E. H. v. Baumhauer: *Sur un météorographe universel.*

Mittheilungen.

380. W. Weith: Notizen zur Kenntniss der Schwefelharnstoffe und Guanidine.

(Eingegangen am 9. Aug.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

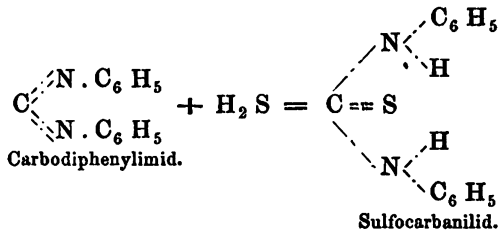
Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbodiphenylimid.

Bei einer früheren Gelegenheit[1]) habe ich gezeigt, dass die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Carbodiphenylimid bei höherer Temperatur eine ziemlich complicirte ist, insofern neben dem Additionsprodukt (Sulfocarbanilid) noch Anilin, Schwefelkohlenstoff und α-Triphenylguanidin sich bilden. Es lag nahe, das Auftreten der letzteren Verbindungen einer weitergehenden Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf zunächst entstandenes Sulfocarbanilid zuzuschreiben, und es haben neuerdings angestellte Versuche diese Annahme völlig bestätigt. Wirkt Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf Carbodiphenylimid, so entsteht nach der Gleichung:

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 15.

Digitized by Google

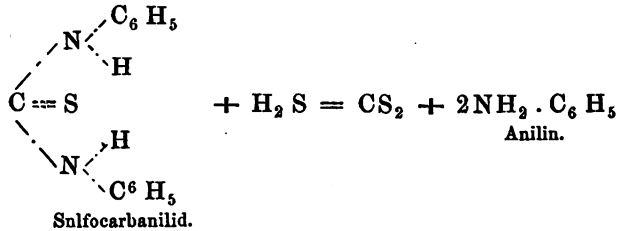


Carbodiphenylimid. Sulfocarbanilid.

glatt Diphenylsulfoharnstoff, ohne dass die oben erwähnten Umsetzungsprodukte sich bilden. Eine concentrirte Benzollösung des Carbodiphenylimids, in welche bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff geleitet wird, scheidet bald Krystallblättchen aus, und nach kurzer Zeit erstarrt die ganze Masse zu einem Brei farbloser, blätteriger Krystalle. Dieselben hatten alle Eigenschaften des reinen Sulfocarbanilids (gef. 14.12 pCt. Schwefel, ber. 14.04 pCt.). Einmal aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 145°. Beim Erhitzen mit Salzsäure konnte die Verbindung in Phenylsenföl und Anilin gespalten werden.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Sulfocarbanilid.

Wird durch geschmolzenes, auf 160—170° erhitztes Sulfocarbanilid ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet, so findet eine fast quantitativ verlaufende Zersetzung im Sinne der Gleichung:



Sulfocarbanilid. Anilin.

statt. Nach einstündigem Erhitzen im Oelbade war die Reaction vollendet. Die sich entwickelnden Dämpfe treten zunächst in eine etwas erwärmte, dann in eine abgekühlte Vorlage. In ersterer sammelte sich das gebildete Anilin, dem eine unbedeutende Quantität Sulfocarbanilid beigemengt war, in letzterer der Schwefelkohlenstoff. Das Anilin hatte den Siedepunkt 182° und zeigte alle Eigenschaften und Reactionen, die der reinen Base zukommen. Das Platindoppelsalz enthielt 32.75 pCt. Platin, ber. 32.98 pCt. Pt. Der Schwefelkohlenstoff war leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen. Mit alkoholischem Ammoniak digerirt und eingedampft, lieferte er Rhodanammonium. Ausser Schwefelkohlenstoff und Anilin war bei der Reaction noch eine höchst geringe Menge einer in Nadeln krystallisirenden Basis entstanden, die nach Reactionen und

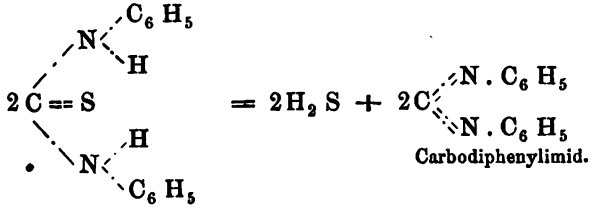
Digitized by Google

Eigenschaften sich unschwer als α-Triphenylguanidin erkennen liess. Das Auftreten derselben bedarf keiner Erklärung.

Mit diesem Verhalten des Sulfocarbanilids zu Schwefelwasserstoff stehen verschiedene früher beobachtete Reactionen im Einklang, so die Bildung von Schwefelkohlenstoff und Anilin, neben relativ wenig Sulfocarbanilid, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Carbodiphenylimid.

Ebenso erklärt sich die von Merz und mir[1]) beobachtete Thatsache, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf α-Triphenylguanidin bei 170° sich reichlich Anilin und nur wenig Sulfocarbanilid bildet, während durch die einfache Spaltung zunächst gleiche Moleküle beider Verbindungen erzeugt werden.

Beim Erhitzen des Diphenylsulfoharnstoffs entsteht bekanntlich, wie Merz und ich[2]) nachgewiesen haben, neben α-Triphenylguanidin Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Wir haben diese Reaction erklärt durch eine partielle Spaltung des Sulfocarbanilids in Anilin und Phenylsenföl und die darauf folgende Einwirkung der Spaltungsprodukte auf noch intactes Sulfocarbanilid. Später hat Volhard[3]) auf die Analogie dieses Vorganges mit der von ihm beobachteten Bildung des Guanidins *par excellence* aufmerksam gemacht. Die Analogie ist insofern unvollständig, als nach der Volhard'schen Interpretation neben Sulfoharnstoff, der unter Schwefelwasserstoffabspaltung in Cyanamid übergeht, noch eine Ammoniumverbindung (Rhodanammonium) an der Reaction Theil nimmt und das zur Anlagerung an Cyanamid erforderliche Ammoniak liefert, während bei der Entstehung des α-Triphenylguanidins reiner phenylirter Sulfoharnstoff das Ausgangsmaterial ist und das zur Guanidinwandlung erforderliche Anilin erst aus Sulfocarbanilid gebildet werden muss. Immerhin ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Entstehung des α-Triphenylguanidins die des Carbodiphenylimids vorangeht, es wäre denn die Zersetzung des Sulfocarbanilids in α-Triphenylguanidin, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff durch folgende, einzeln experimentell festgestellte Gleichungen zu erklären:

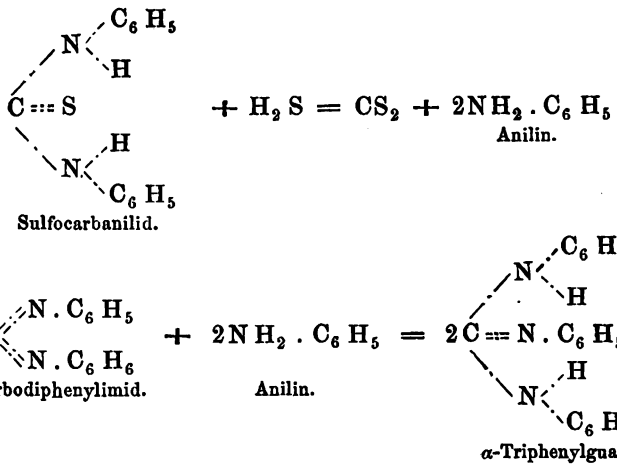


Sulfocarbanilid.

Carbodiphenylimid.

[1]) Diese Ber. III, S. 26.
[2]) Zeitschr. f. Chemie 1869, S. 585.
[3]) Diese Ber. VII, S. 97.

Digitized by Google



Es würde dann die eine Hälfte des zunächst entstehenden Schwefelwasserstoffs zur Bildung von Anilin und Schwefelkohlenstoff aus Sulfocarbanilid verwandt, während die andere mit als schliessliches Reactionsprodukt auftritt.

Dissociation des α-Triphenylguanidins.

Bei einer früheren Gelegenheit[1]) habe ich bereits darauf hingewiesen, dass bei der Destillation des α-Triphenylguanidins stets der für Carbodiphenylimid charakteristische Geruch auftrete, und die Vermuthung ausgesprochen, es möge das Triphenylguanidin beim Erhitzen unter Bildung von Carbodiphenylimid zerfallen. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt.

Völlig reines, aus Sulfocarbanilid dargestelltes α-Triphenylguanidin kam schon unter 200° in's Sieden; es destillirte zunächst eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, später folgte eine dicke, krystallinisch erstarrende Masse, während zuletzt eine zähflüssige, beim Erkalten glasig werdende Substanz gewonnen wurde.

Das zuerst übergegangene Drittel bestand zum grössten Theile aus Anilin. Eine zweimalige Rectification genügte, um daraus eine grosse Quantität völlig constant bei 182° siedenden, reinen Anilins zu gewinnen. Die Basis wurde durch die gewöhnlichen Reactionen (Chlorkalk, Kaliumbichromat, Chloroform), sowie durch Darstellung des Platinsalzes (Gef. 32.89, ber. 32.98 pCt.) identificirt.

Dass unter diesen Umständen Anilin entsteht, haben übrigens Merz und ich bereits früher beobachtet. Die mittlere Fraction enthielt hauptsächlich α-Triphenylguanidin, während der zuletzt übergegangene Antheil aus fast reinem Carbodiphenylimid bestand.

[1]) Diese Ber. VII, S. 11.

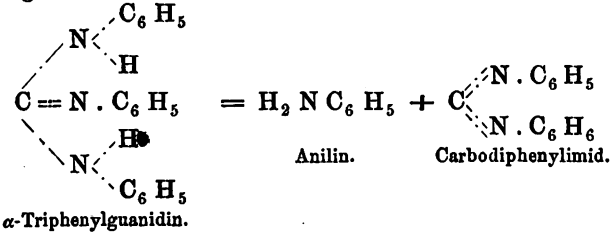
Digitized by Google

Die durch nochmalige Destillation gereinigte Verbindung hatte alle Eigenschaften, die dem reinen Carbodiphenylimid zukommen. Sein Siedepunkt lag bei 330—331° (corr.)[1]). Carbodiphenylimid, aus Sulfocarbanilid nach dem früher angegebenen Verfahren dargestellt, kochte bei derselben Temperatur. Mit salzsaurem Wasser gekocht, wurde eine Flüssigkeit erhalten, die durch Basen nicht getrübt wurde; das Carbodiphenylimid war somit völlig frei von unverändertem Triphenylguanidin. Beim Zusammenbringen mit Anilin in der Kälte erwärmte sich das Carbodiphenylimid sehr bedeutend und lieferte α-Triphenylguanidin, welches durch seine Eigenschaften und Reactionen leicht zu constatiren war. Durch Kochen mit wässrigem Alkohol konnte das Carbodiphenylimid rasch in Diphenylharnstoff verwandelt werden (dies. Ber. VII, S. 12). Beim Erkalten krystallisirten farblose Nadeln, die bei 235° schmolzen und die Eigenschaften und Reactionen des reinen Carbanilids besassen. Schwefelwasserstoff, in die Benzollösung des aus α-Triphenylguanidin gewonnenen Carbodiphenylimids geleitet, erzeugte Sulfocarbanilid, das den richtigen Schmelzpunkt (145°) besass.

Die Identität des Spaltungsproduktes mit Carbodiphenylimid wurde überdiess durch eine Verbrennung bestätigt:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2$.
Kohlenstoff	80.79	80.40
Wasserstoff	5.11	5.15.

Das α-Triphenylguanidin zerfällt somit beim Erbitzen nach der Gleichung:



α-Triphenylguanidin.

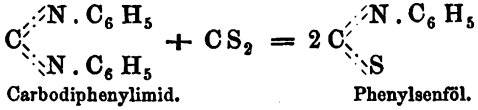
Es erinnert diese Zersetzung an den Zerfall des Salmiaks in Salzsäure und Ammoniak: hier wie dort haben die bei der Verdampfung entstehenden Spaltungsprodukte die Eigenschaft, sich bei niedrigerer Temperatur unter Wärmeentwicklung wieder zur ursprünglichen Verbindung zu vereinigen, und es kann dieser Process vielleicht als Argument gegen die Auffassung des Salmiaks als Molekularverbindung benutzt werden, insofern das dem Salmiak sich ganz analog verhaltende α-Triphenylguanidin seinen sonstigen Eigenschaften nach gewiss nicht in die Serie der Molekularverbindungen eingereiht werden kann.

[1]) Das Thermometer war auf siedendes Diphenylamin (Siedep. 310°) eingestellt worden.

Digitized by Google

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Carbodiphenylimid.

Die Leichtigkeit, mit der das Carbodiphenylimid Reactionen eingeht, machte es nicht unwahrscheinlich, dass Schwefelkohlenstoff auf dasselbe im Sinne der Gleichung:



Carbodiphenylimid. Phenylsenföl.

einwirken würde.

Herr A. Landolt hat auf meine Veranlassung im hiesigen Universitätslaboratorium Versuche in dieser Richtung angestellt.

Dieselben ergaben, dass Schwefelkohlenstoff auf eine siedende Benzollösung des Carbodiphenylimids ohne merklichen Einfluss ist. Werden dagegen beide Körper auf 140—150° erhitzt, so findet durchgreifende Einwirkung statt. Die Versuchsröhren öffneten sich ohne Druck. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs auf dem Wasserbade hinterblieb eine reichliche Menge von Phenylsenföl, das durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Das so erhaltene Phenylsenföl hatte den richtigen Siedepunkt (222°) und alle Eigenschaften der reinen Verbindung. Schwefelgehalt 23.47 pCt., ber. 23.70 pCt. Mit Anilin zusammengebracht, bildete das Phenylsenföl in farblosen Blättern krystallisirendes Sulfocarbanilid (Schmelzpunkt 145°). Die Ausbeute war eine recht gute: 3.85 Grm. Carbodiphenylimid lieferten 3.57 Grm. völlig reines Phenylsenföl.

Zürich, 7. August 1874.

---

381. Victor Meyer: Verschiedene Mittheilungen.

(Eingegangen am 21. August, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Beginn der Herbstferien veranlasst mich, einige im verflossenen Semester im hiesigen Laboratorium begonnene Arbeiten vorläufig mitzutheilen, über deren weiteren Verlauf seiner Zeit berichtet werden soll.

I. Hr. E. Nölting hat sich mit Untersuchungen über aromatische Sulfosäuren beschäftigt.

Die neuesten Arbeiten über die Stellung der Seitenketten in den Biderivaten des Benzols haben die in diesem Gebiete noch vor wenigen Monaten herrschende Verwirrung in vielen Punkten wesentlich verringert. Die zuerst von Wurster, dann von Salkowsky auf verschiedene Weise dargethane Unmöglichkeit der Parastellung des gew. Dinitrobenzols zumal, hat für die Beurtheilung der Constitution der 3 Dioxybenzole, neue Gesichtspunkte gegeben, und die An-

Digitized by Google

sichten über die Stellung derselben, welche Petersen [1]) im vorigen Jahre — damals allerdings wie ich glaube auf nicht ausreichender thatsächlicher Basis — zu begründen suchte, werden jetzt durch die Mehrzahl der Thatsachen gestützt. Dennoch stehen noch einige Reactionen mit den neuerdings adoptirten Ansichten im Widerspruch; unter diesen in erster Linie steht die so vielfach discutirte Thatsache, dass 2 Biderivate, Brombenzolsulfosäure und Benzoldisulfosäure, welche beim Schmelzen mit Kali Resorcin geben, durch Behandlung mit Cyankalium etc. in Terephtalsäure übergehen. Trotzdem die Mehrzahl der übrigen Thatsachen Resorcin als Meta-, Hydrochinon als Paraverbindung hinstellen, muss man zugeben, dass diese Ergebnisse, durch welche ich vor 4 Jahren [2]) die 1.4 Stellung des Resorcins zu motiviren suchte, auch heut noch zu dem gleichen Schlusse berechtigen, wenn sie nicht durch neue Versuche beseitigt werden.

Je mehr nun durch glatte Uebergänge die Widersprüche in dem Gebiete der 2fach substituirten Benzole sich verringern, um so mehr scheint mir, für den gegenwärtigen Zeitpunkt, der Schwerpunkt der Stellungsuntersuchungen sich von der Anhäufung neuer, specieller Platzbestimmungen ab, und der Beleuchtung der zu diesen Bestimmungen benutzten Reactionen zuzuwenden. Sobald Widersprüche factisch vorliegen, müssen durch Versuche zunächst die glatten Reactionen von den complicirter verlaufenden gesondert werden, anstatt, wie bisher nicht selten geschehen, die zu abweichenden Resultaten führenden Reactionen einfach als „moleculare Umlagerungen“ zu bezeichnen und dann nicht weiter zu berücksichtigen.

Was die besonders häufig benutzten, auf Anwendung von Diazoverbindungen beruhenden Reactionen anbelangt, so haben die neuesten Versuche meistens Uebereinstimmung unter den so erhaltenen Resultaten ergeben; um so mehr wäre es vielleicht zeitgemäss, solche Beobachtungen, wie die von V. v. Richter [3]) mitgetheilte, welche geeignet sind, Misstrauen gegen die Einfachheit dieser Reactionen hervorzurufen (v. Richter erhält aus Diazosalylsäure je nach der Temperatur Bromsalylsäure, oder ein Gemisch derselben mit Parabrombenzoësäure), einer gründlichen Untersuchung zu unterziehen.

Die Aufgabe, die wir uns zunächst gestellt haben, besteht in der Untersuchung des oben besprochenen eigenthümlichen Resultates, welches die Brombenzolsulfosäure und die Benzoldisulfosäure einerseits mit der Meta-, andererseits mit einem Gliede der Para-

[1]) Diese Berichte VI, S. 378.
[2]) Liebig's Annalen 156, S. 268.
[3]) Diese Berichte IV, S. 466.

Digitized by Google

reihe zu verbinden scheint. Die bezüglichen Thatsachen, durch verschiedene Experimentatoren geprüft, sind ausser Zweifel.

Hr. Nölting hat die Untersuchung dieser Frage auf verschiedene Weise in Angriff genommen; zunächst handelte es sich darum, zu constatiren, ob diese Säuren wirklich einheitliche Individuen sind. Die Untersuchung der Benzoldisulfosäure in dieser Richtung ist noch nicht vollendet; für die Brombenzolsulfosäure ist die einheitliche Natur indessen bestimmt nachgewiesen. Das aus 150 Grm. Brombenzol erhaltene brombenzolsulfosaure Blei wurde mit zur Lösung ungenügenden Mengen Wasser behandelt und das zuerst Gelöste und zuletzt ungelöst gebliebene durch Ueberführung in das sehr schön krystallisirende Chlorid als identisch erkannt.

Das (schon von Hübner dargestellte) Chlorid $C_6H_4BrSO_2Cl$, sowohl aus der ersten als letzten Fraction erhalten, krystallisirt in dicken Prismen, die constant bei 75° schmelzen, einen eigenthümlichen Geruch besitzen und mit Wasserdämpfen destillirt werden können.

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	13.89	13.72.

(Die Bestimmung des Chlors geschah durch Zersetzung mit reinem alkoholischen Natron, Zusatz von Wasser und Salpetersäure und fällen mit Silbernitrat).

Aus dem Chlorid hat Hr. Nölting noch folgende Derivate dargestellt:

Amid ($C_6H_4BrSO_2NH_2$). Weisse glänzende Prismen, Schmelzpunkt 166°.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	33.89	33.41.

Bisulfid $(C_6H_4BrS)_2$. Perlmutterglänzende, dem Anthracen ähnliche Blättchen, Schmelzpunkt 93°.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	42.55	42.75.

Die Frage, ob die Bildung der Terephtalsäure aus den beiden Resorcin gebenden Sulfosäuren zu Schlüssen über die Stellung benutzt werden darf, kann auf folgende Weise entschieden werden:

Sind die beiden Säuren, wie die Bildung der Terephtalsäure, wenn sie in normaler Weise vor sich geht, andeuten würde, Paraverbindungen, so muss bei Einführung einer zweiten Sulfogruppe in die Brombenzolsulfosäure eine Brombenzoldisulfosäure entstehen, welche die Sulfogruppen bestimmt nicht in der Parastellung enthält. Aus der so erhaltenen Bromdisulfosäure ist dann durch Entbromung mittelst Natriumamalgam eine Benzoldisulfosäure darzustellen, welche mit der gewöhnlichen Benzol-

Digitized by Google

disulfosäure zu vergleichen ist. Ist sie mit dieser identisch, so können Benzoldisulfosäure und Brombenzoldisulfosäure keine Paraverbindungen sein. Ist sie aber von der gewöhnlichen verschieden, so muss die Untersuchung derselben zeigen, ob sie mit Cyankalium und Kali andere oder dieselben Produkte giebt, wie die gewöhnliche Benzoldisulfosäure; diejenige Reaction, welche aus der isomeren Disulfosäure dennoch dasselbe Produkt ergeben würde, wie aus der gewöhnlichen, wäre dann vor der Anwendung zu Platzbestimmungen auszuschliessen.

Diese Arbeit ist experimentell bisher so weit geführt worden, dass die Einführbarkeit einer zweiten Sulfogruppe in die Brombenzolsulfosäure festgestellt und die Einheitlichkeit der so erhaltenen Brombenzoldisulfosäure nachgewiesen ist.

Brombenzoldisulfosäure $C_6H_3Br(SO_3H)_2$.

Trockene Brombenzolsulfosäure wird den Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid bis zur vollständigen Verflüssigung ausgesetzt und die erhaltene Flüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren ca. 10 Stunden auf 200—220° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck; die Säure ist glatt und ohne Nebenprodukte in Disulfosäure umgewandelt. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit reinem Baryt erhält man durch Eindampfen des Filtrats sogleich chemisch reines Bariumsalz (25 Grm. Brombenzolsulfosäure gaben 35 Grm. disulfosaures Barium).

Das erhaltene Bariumsalz, bei 170° getrocknet, ergab:

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}SO_3\\SO_3\\Br\end{cases}Ba$		Gefunden.	
Ba	30.31	30.17	30.41
Br	17.69	17.81.	

Da die erhaltene Säure für die angedeutete Untersuchung nur dann brauchbar ist, wenn sie einheitlich und nicht ein Gemenge von Isomeren ist, so wurde sie zunächst in dieser Richtung untersucht. Das erhaltene Bariumsalz wurde durch Extraction mit ungenügenden Mengen Wasser in mehrere Fractionen gespalten; sämmtliche Antheile besassen genau denselben Habitus. Sie sind in Wasser sehr löslich (10 Theile Wasser lösen bei 22° 5.5 bis 6 Theile wasserfreies Salz von sämmtlichen Fractionen!); aus wässriger Lösung schiessen sie mit Krystallwasser in perlmutterglänzenden Blättchen an; die wässrigen Lösungen zeigen sehr auffallende Uebersättigung, die ebenfalls für alle Fractionen in gleichem Maasse charakteristisch ist. Das trockne Salz (bei 170° entwässert) verbindet sich mit Wasser unter starker Erhitzung und ist sehr hygroskopisch. Den sichersten Beweis für die Einheitlichkeit der Substanz bietet folgender Versuch. Ein Theil der Substanz wurde in Kaliumsalz umgewandelt und aus dieser mit PCl_5 das Chlorid bereitet. Dasselbe bildet weisse Pris-

Digitized by Google

men, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Aether bei 103° bis 105° schmelzen. Es wurden nun aus der zuerst gelösten und der zuletzt ungelöst gebliebenen Fraction des Bariumsalzes ebenfalls Kaliumsalze und aus diesen Chloride bereitet. Beide Präparate waren durchaus identisch; nachdem sie aus Aether umkrystallisirt waren, schmolz das aus der ersten Fraction erhaltene Chlorid bei 103—105°, das aus der letzten dargestellte, bei 102—104° C. Habitus und Art der Krystallisation waren durchaus dieselben.

Die Einheitlichkeit der Substanz ist hierdurch bewiesen; über den weiteren Verlauf der Untersuchung, soll seiner Zeit berichtet werden.

II. Hr. W. Michler hat eine Arbeit über die Ester der Merkaptane begonnen. Diese bisher noch fast ganz unbekannte Körperklasse hat von verschiedenen Gesichtspunkten aus Interesse.

Die Merkaptane stehen in ihrem chemischen Verhalten den Säuren fast näher als den Alkoholen; es fragt sich nun, ob z. B. die Acetylester der Merkaptane sich dem Essigäther, oder den Säureanhydriden ähnlich verhalten; welches werden ferner die Spaltungsprodukte derselben unter dem Einflusse der Alkalien sein? Wird z. B. die Verbindung $C_6H_5 - S - C_2H_3O$ Essigsäure und Thiophenol, oder umgekehrt Thiacetsäure und Phenol erzeugen? Diese und ähnliche Fragen gaben Anlass zur Darstellung solcher Verbindungen, deren weitere Untersuchung vorbehalten bleibt.

Thioessigsaures Phenol $C_6H_5 - S - C_2H_3O$. Leicht zu erhalten aus Thiophenol und Chloracetyl. Farblose, intensiv merkaptan ähnlich und zugleich ätherartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 218—220° (corrig. 227—229°).

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	63.15	63.05
H	5.26	5.33
S	21.05	20.87.

Die Substanz ist ein in Wasser untersinkendes Oel, das nach wochenlangem Stehen mit Wasser grossentheils unverändert war, ein geringer Theil war unter Bildung von Phenylmerkaptan zersetzt. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge wird es vollständig zersetzt und giebt Essigsäure und Thiophenol. Die Essigsäure wurde in das Bariumsalz übergeführt und durch die Rothfärbung mit Eisenchlorid nachgewiesen; das erhaltene Thiophenol wurde an den sehr charakteristischen Reactionen erkannt. Es bildete ein in Wasser untersinkendes Oel, von dem bekannten übeln Geruch und gab mit Schwefelsäure die rothe, allmählig tief indigblau werdende Färbung; es löste sich in Kali unter Hinterlassung einer geringen Menge krystallinischer Substanz (Disulfid). Mit trockenem Quecksilberoxyd ver-

Digitized by Google

wandelte es sich unter äusserst heftiger Erhitzung in eine weisse Salzmasse. Seine alkoholische Lösung gab mit Kupfer-, Silber-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen die bekannten charakteristischen Niederschläge.

Chlorbenzoyl giebt mit Phenyl-Merkaptan eine in schönen weissen Prismen krystallisirende Verbindung.

Thioessigsäureäthyläther. Diese schon von Lukaschewicz mittelst Natriummerkaptid dargestellte Verbindung entsteht unter lebhafter Reaction aus gewöhnlichem Aethylmerkaptan und Chloracetyl; nach einer Schwefelbestimmung hat es die Formel $C_2 H_3 O S C_2 H_5$.

	Berechnet.	Gefunden.
S	30.77	30.33.

Farbloses gleichzeitig ätherartig und lauchartig riechendes Oel vom constanten Siedepunkte 114 — 116°. Die Verbindung ist mit Wasser nicht mischbar und kann ohne Zersetzung damit gewaschen werden. Kochende Kalilauge zersetzt sie glatt in Merkaptan und Essigsäure. Ueber dieselbe bleibt ein Widerspruch aufzuklären: Kekulé [1]) erhielt aus Essigäther und Schwefelphosphor den Thiacetsäureäther, dessen Siedepunkt er bei ca. 80° fand. Die von Kekulé erhaltene Verbindung sollte aber mit der eben erwähnten identisch sein, wenn man nicht die sehr unwahrscheinliche Annahme machen will, dass bei der Einwirkung des Schwefelphosphors auf Essigäther ein Sauerstoffatom der Acetylgruppe ersetzt wird. Es wird daher zunächst die Verbindung nach Kekulé's Vorschrift dargestellt und mit der aus Merkaptan und Chloracetyl erhaltenen verglichen werden, um zu entscheiden, ob Isomerie vorliegt, oder ob die von Kekulé erhaltene Verbindung etwas anderes als ein Thioessigäther ist.

III. In letzter Zeit war für verschiedene Versuche die Darstellung grösserer Mengen reinen Monobrom- und Dibromnitroäthans erforderlich. Diese beiden Verbindungen sind vor längerer Zeit von Wurster und mir [2]) durch Einwirkung von Brom auf alkalische Nitroäthanlösung erhalten worden. Sie werden hierbei gemischt mit einander und mit Nitroäthan erhalten, und da ihre Trennung immerhin etwas umständlich ist, so war die Ausbeute an jedem einzelnen Produkt nur wenig befriedigend. Vor Kurzem hat nun Hr. Tscherniak [3]) gezeigt, wie man das Monobromnitroäthan leicht und in fast theoretischer Menge ohne Nebenprodukte darstellen kann.

Auch das Dibromnitroäthan lässt sich, wie ich gefunden habe, und wie sich bei Berücksichtigung der bekannten chemischen Eigen-

[1]) Liebig's Annalen 90, S. 313.
[2]) Diese Berichte VI, S. 94.
[3]) Diese Berichte VII, S. 918.

Digitized by Google

schaften der gebromten Nitrofettkörper leicht voraus sehen liess, fast ohne Nebenprodukte aus Nitroäthan erhalten, wenn man folgendermassen verfährt: Nitroäthan wird mit 2 Mol. Brom vermischt, etwas Wasser aufgeschichtet und nun allmählig unter Abkühlen und Umschütteln mässig starke Kalilauge bis zur Entfärbung zugefügt. Das reichlich abgeschiedene Dibromid wird im Scheidetrichter gesammelt; die kalische Lösung, welche noch von den aciden Nitrokörpern (Nitroäthan, Monobromnitroäthan) als Kaliumsalze gelöst enthält, wird nun für sich wiederum mit Brom bis zur Gelbfärbung versetzt, wobei sich abermals öliges Dibromid abscheidet, das mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wird. Das Produkt ist reines Dibromnitroäthan. Mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, verringert es sein Volumen nicht und bewirkt keine Erwärmung. (Nitroäthan und Monobromnitroäthan werden bekanntlich unter Erhitzung gelöst). Es wird mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, und ist dann sogleich rein. Es siedet völlig constant beim Kochpunkte des Dibromnitroäthans und besitzt überhaupt alle Eigenschaften der reinen Verbindung. 10 Grm. Nitroäthan gaben so 25 Grm. reines Dibromnitroäthan, während nach der Theorie 31 Grm. erhalten werden sollten.

Zürich, August 1874.

---

382. H. Hübner: Mittheilungen aus dem Göttinger Universitäts-Laboratorium (III).

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

1) Benzanilid und Salpetersäure (Anhydrobenzoyldiamidobenzol) von C. Stöver.

Die auf Seite 463 Jahrgang 1874 dieser Berichte gemachten vorläufigen Mittheilungen über isomere Nitrobenzanilide und ihr Verhalten gegen Wasserstoff bedürfen noch folgender Ausführungen.

Ich bemerke, dass ich mich hier noch nicht auf eine Besprechung der vielen wichtigen Untersuchungen einlassen will, die in neuster Zeit über die Diamidobenzole und verwandte Verbindungen veröffentlicht worden sind, da diese Mittheilung sonst einen zu grossen Umfang erhalten würde.

Durch die Thatsache, dass bei der Nitrirung von Benzanilid zwei isomere Verbindungen entstehen, ist die bisher herrschende Ansicht nicht mehr ausreichend, nach welcher die positive Amidogruppe eine einzuführende negative Gruppe oder einen negativen Grundstoff so anzieht, dass nur eine benachbarte Stellung die Folge sein muss.

Von den hier aufgefundenen isomeren Nitrobenzaniliden kann na-

Digitized by Google

türlich nur das eine die Benzoylamid- und Nitrogruppe benachbart gestellt enthalten.

Das früher mit α bezeichnete Nitrobenzanilid zeigt durch seinen hohen Schmelzpunkt 199° C., durch seine Schwerlöslichkeit und durch die geringe Neigung zur Verbindung seiner für Wasserstoff im Benzol eingetretenen Bestandtheile unter sich, die Natur einer Paraverbindung.

Das β-Nitrobenzanilid ist durch seine Leichtlöslichkeit, seinen niedrigen Schmelzpunkt 94—95° C. und die grosse Neigung zur Verknüpfung seiner Bestandtheile unter sich als Orthoverbindung gekennzeichnet.

Freilich ist durch die hier aufgeführten Umstände durchaus kein unumstösslicher Beweis für die Natur dieser isomeren Verbindungen geliefert.

Die diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Nitraniline und Diamidobenzole wurden auf folgende Art erhalten.

Paranitrobenzanilid lieferte nach dem Behandeln mit Kalilauge Paranitroanilin (früher die Orthoverbindung). Schmelzpunkt 146° C.

Das früher beschriebene, durch Einwirkung von Wasserstoff aus dem Paranitrobenzanilid erhaltene benzoylirte Diamidobenzol lieferte nach dem Behandeln mit Kalilauge Paradiamidobenzol (früher Ortho-). Schmelzpunkt 140° C.

Aus dem Orthonitrobenzanilid war ein benzoylirtes Diamidobenzol durch Einwirkung von Wasserstoff nicht zu erhalten, sondern es entstand sogleich die Base $C_{13}H_{10}N_2$. Dasselbe wird darzustellen sein durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Orthodiamidobenzol.

Orthonitranilin (Meta-?) wurde durch Behandeln des Orthonitrobenzanilides mit Kalilauge erhalten. Schmelzpunkt 67° C.

Dieses Orthonitranilin wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, das Zinn entfernt, die Base mit Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt.

Nach dem vollständigen Verdunsten des Chloroforms hinterblieben grosse, schöne, anscheinend quadratische, durchsichtige, fast farblose Tafeln, welche beim wiederholten Umkrystallisiren den unveränderlichen Schmelzpunkt 102° C. für die mir zur Verfügung stehenden Thermometer zeigten.

Die Chlorbestimmung vom salzsauren Salz der Base gab die Gewissheit, dass diese Verbindung ein Diamidobenzol sei.

Ich muss dies Orthodiamidobenzol natürlich trotz der geringen Abweichung im Schmelzpunkt vom Griess'schen Diamidobenzol [nach den Beobachtungen verschiedener Forscher] für identisch mit letzterem halten, da die übrigen Diamidobenzole wesentlich andere Schmelzpunkte aufweisen.

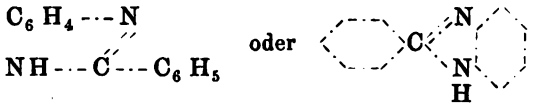
Die Unveränderlichkeit des Schmelzpunktes, welche durch wiederholte Bestimmungen festgestellt wurde, dringt mir die Ueberzeugung

Digitized by Google

auf, dass chemisch reines Diamidobenzol zu denselben verwendet wurde.

Anhydrobenzoyldiamidobenzol.

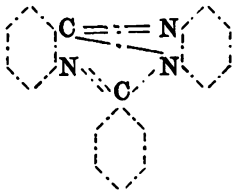
Die aus dem Orthonitrobenzanilid durch Behandlung mit Wasserstoff entstandene Base $C_{13}H_{10}N_2$, welche nach ihrer Entstehung vorläufig Anhydrobenzoyldiamidobenzol genannt werden kann, wird folgende Zusammensetzung besitzen:



Diese Formel ist jedoch erst dann ganz sichergestellt, wenn es gelingt, das nach der Formel mit dem Stickstoffatom verbundene Wasserstoffatom durch Acetyl- oder andere Gruppen zu vertreten. Bei einem mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatom ist diese Vertretbarkeit wohl nicht vorauszusetzen.

Zu diesem Zweck wurde vollkommen trockenes Anhydrobenzoyldiamidobenzol, mit überschüssigem Benzoylchlorür im böhmischen Rohr eingeschlossen, einen Tag lang auf 260° C. erhitzt. Es konnte aber bisher keine Umsetzung der eingeschlossenen Verbindungen erzielt werden.

In der Absicht, die bei dem Anhydrobenzoyldiamidobenzol vorhandene Verknüpfung von zwei Benzolgruppen auch zur Vereinigung von drei Benzolgruppen zu benutzen, um eine Verbindung folgender Art:



oder leider wohl eine isomere Verbindung zu erhalten, wurden folgende Versuche ausgeführt.

Das Anhydrobenzoyldiamidobenzol wurde zuerst nitrirt. Ich trug die vollkommen trockene, pulverartige Verbindung in überschüssige, rauchende Salpetersäure ein, worin sie sich ohne jede sichtbare Einwirkung langsam löste.

Nach etwa zweistündiger Einwirkung der Säure fällte ich mit kaltem Wasser eine schwach gelblich gefärbte, flockige Verbindung aus. Diese wurde abfiltrirt und mit verdünntem Ammoniak behandelt, wodurch sie sich lebhaft gelb färbte. Die Verbindung wurde durch Behandeln mit Essigsäure und Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

Digitized by Google

Die so bereitete Nitroverbindung $C_6H_3.NO_2.\underline{NH.N:C}.C_6H_5$ [oder eine isomere] hat noch schwach basische Eigenschaften, bildet deshalb mit starken Säuren Salze, die jedoch schon beim schwachen Erwärmen zersetzt werden.

Das Nitroanhydrobenzoyldiamidobenzol ist leicht löslich in heissem Eisessig und Alkohol, aus welchem letzteren es in zu Körnchen vereinigten Nädelchen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 196° C., es ist schwerlöslich in Wasser, Aether und Chloroform.

Durch Zinn und Salzsäure wurde diese Verbindung in Amidoanhydrobenzoyldiamin übergeführt. Dasselbe wird aus der wässerigen Lösung seiner Salze durch kohlensaures Natrium nur unvollständig, durch Ammoniak vollkommen abgeschieden.

Aus der gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in dichten, weissen Körnchen ab.

Diese zweisäurige Base $C_6H_3.NH_2.NH.N:C.C_6H_5$ schmilzt bei 245° C.

Das schwefelsaure Salz.

$$C_6H_3.NH_2.NH.N:C.C_6H_5.H_2SO_4 + 2H_2O$$

ist schwer löslich in heissem Wasser. Beim Erkalten scheidet es sich aus Wasser in zarten, farblosen Nadeln ab.

Bei einer Temperatur von 130° C. geht erst ein Molekül Wasser aus der Verbindung weg. Das Salz wird dadurch gelb und wasseranziehend.

Das zweite Molekül Wasser kann nur durch einen Wärmegrad entfernt werden, welcher das Salz selbst schon theilweise zersetzt.

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Blättchen.

Salzsäure bewirkt in der gesättigten wässerigen Lösung sofort einen starken Niederschlag von mikroskopischen Blättern, die die durch die Analyse festgestellte Zusammensetzung

$$C_6H_3.NH_2.NH.N:C.C_6H_5.2HCl$$

haben.

Das salpetersaure Salz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in feinen, farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3.NH_2.NH.N:C.C_6H_5.2NO_2OH.$$

---

2) Ueber isomere Mononitrobenzonaphtylamide und ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff von P. Ebell.

Im Anschluss an das von Hübner und Retschy und Hübner und Stöver beobachtete Entstehen und Verhalten der isomeren Nitrobenzanilide erschien es verlohnend, eine gleiche Untersuchung auch mit den entsprechenden Verbindungen des Napbtalins vorzunehmen. Als Ausgangsverbindung wurde benutzt das Benzoylnaphtylamid

Digitized by Google

$C_{10}H_7NH.COC_6H_5$.

Die Darstellung desselben gelang nach A. Church [1]) sehr rasch und sicher durch Erhitzen von Benzoylchlorid und Naphtylamin in molekularem Verhältniss. Es konnte nicht entsprechend dem Benzanilid durch Zusammenschmelzen von Naphtylamin und Benzoësäure erhalten werden.

Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, krystallisirt das Benzoylnaphtylamid aus einer gesättigten alkoholischen Lösung in glänzenden Nadeln, die den Schmelzpunkt 156° besitzen.

Dies Amid wurde in kleinen Mengen nitrirt und die Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt.

Mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, löste sich ein Theil der zuvor vollständig getrockneten Nitroverbindung mit röthlich gelber Farbe, während ein schwer löslicher Rückstand von hellgelber Farbe zurückblieb.

Diese beiden verschieden löslichen Theile für sich umkrystallisirt gaben endlich sicher zwei, vielleicht sogar drei isomere Nitrobenzoylnaphtylamide.

α Nitrobenzonaphtylamid $C_{10}H_6.NO_2.NH.CO.C_6H_5$.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt diese Verbindung in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 224°.

β Nitrobenzonaphtylamid $C_{10}H_6.NO_2.NH.CO.C_6H_5$.

Nach mühsamer Reinigung krystallisirt diese Verbindung in Säulen von schön gelber Farbe und bedeutendem Glanz. Sie ist leicht in heissem, schwer in kaltem Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 174—176° C.

Bei Nitrirung einer kleinen Menge Benzoylnaphtylamid mit verdünnter Salpetersäure unter Erwärmung entstand eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung. Dieselbe krystallisirt in hellgelben Nadeln und hat ihren Schmelzpunkt bei 252° C. Diese Verbindung ist der Analyse nach wahrscheinlich ein Nitronaphtylamin

$C_{10}H_6.NO_2.NH_2$.

α Amidobenzonaphtylamid $C_{10}H_6.NH_2.N.H.CO.C_6H_5$.

Das α Nitrobenzonaphtylamid in Alkohol gelöst gab bei der Amidirung mit Zinn und Salzsäure ein sich abscheidendes salzsaures Salz. Die aus diesem Salz freigemachte Base krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, die den Schmelzpunkt von 186° C. zeigen.

Das salzsaure Salz $C_{10}H_6NH_2.NH.COC_6H_5.HCl$ bildet feine mikroskopische, farblose, schwer in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

---

[1]) Chem. News V, 324.

Digitized by Google

Das schwefelsaure Salz $C_{10}H_6.NH_2.NH.CO.C_6H_5.H_2SO_4$ besteht aus federartig vereinigten, sehr kleinen Krystallen.

Das salpetersaure Salz $C_{10}H_6.NH_2.NH.CO.C_6H_5.HNO_3$ scheidet sich in unansehnlichen, in Wasser wenig löslichen Krystallwarzen ab.

Das oxalsaure Salz $(C_{10}H_6.NH_2.NHCO.C_6H_5)_2H_2C_2O_4$ ist wenig löslich in Wasser und Alkohol und bildet federartig vereinigte kleine Krystalle.

Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin $C_{10}H_6N.NH.C_6H_5.C$.

Das β Nitrobenzonaphtylamid vom Schmelzpunkt 174—176° ergab beim Amidiren mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol das sehr schwer lösliche salzsaure Salz obiger Base.

Dies Salz gesammelt und zerlegt gab die Base in gut ausgebildeten gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 210° C. Diese Base ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und beim Erhitzen flüchtig.

Das salzsaure Salz $C_{10}H_6N.NH.C.C_6H_5.HCl$ ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt in farblosen mikroskopischen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_6.N.NH.C.C_6H_5)_2H_2SO_4$ ist leichter löslich als das salzsaure Salz und wird in wogenförmigen Gebilden erhalten.

Das salpetersaure Salz $(C_{10}H_6N.NH.C.C_6H_5)H.NO_3$ bildet lange, gelbe Nadeln, die schon bei 100° C. trübe werden, indem sie Salpetersäure abgeben.

---

3) Ueber Benzoylamidophenole von H. Morse.

Da es von Bedeutung ist, die in den vorhergehenden Mittheilungen beschriebenen Umwandlungen der Amide auch mit weniger einfachen Amiden, z. B. hydroxylirten oder carboxylirten Amiden vorzunehmen, so habe ich eine entsprechende Untersuchung der Amidophenole begonnen und theile hier meine bisher gewonnenen Beobachtungen vorläufig mit.

Die salzsauren Amidophenole wurden zunächst mit der berechneten Menge von Chlorbenzoyl auf 150° C. erhitzt.

I. Aus dem flüchtigen Nitrophenol (Schmpt. 45° C.) leitet sich unter diesen Umständen eine aus Alkohol in schönen, oft röthlichen Tafeln oder Säulen krystallisirende Verbindung ab, die einen sehr angenehmen Geruch, besonders erwärmt, zeigt.

Die Verbindung ist $C_6H_4.OH.N.H.COC_6H_5$ und schmilzt bei 103° C. In Berührung mit kochendem Wasser, in dem die Verbindung löslich ist, zerlegt sie sich langsam.

Digitized by Google

1) Wird diese Verbindung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen strohgelbe, in Wasser kaum, in Alkohol nur wenig lösliche, bei 173° C. schmelzende, dünne Nadeln.

Die Analysen zeigen, dass die Verbindung dadurch entstanden ist, dass in das Benzoylamidophenol zweimal die Nitrogruppe eingetreten ist. Die Stellung dieser Gruppen ist aber noch nicht festgestellt.

2) Mit Zinn und Salzsäure behandelt giebt diese Nitroverbindung ein nur in starker Salzsäure beständiges, in farblosen Nadeln krystallisirendes Zinndoppelsalz. Wird das Zinn aus diesem Doppelsalz entfernt, so erhält man das in Blättern krystallisirende salzsaure Salz einer Base, und aus diesem Salz fällt die Base selbst auf Zusatz von Ammoniak in lichtunbeständigen Nadeln aus.

II. Das nichtflüchtige, bei 114° C. schmelzende Nitrophenol giebt nach dem Amidiren und Benzoyliren beim Nitriren eine dichte, farblose Krystallmasse, die bei 139° C. unter theilweiser Zersetzung schmilzt. Diese Verbindung ist in Alkohol nur wenig löslich, in Wasser ganz unlöslich. Kochender Alkohol zerlegt die Verbindung.

---

4) Ueber Nitrosalicylsäuren [1]) von L. B. Hall.

Bei Weiterführung der Untersuchungen über Salicylsäure, die bereits seit geraumer Zeit im hiesigen Laboratorium begonnen und theilweise schon veröffentlicht worden sind, wurde es nöthig, grössere Mengen von Nitrosalicylsäure zu beschaffen. Bei dieser Gelegenheit wurden folgende Beobachtungen gemacht.

Die verwendete Salicylsäure stammte aus der Fabrik von v. Heyden; sie war bräunlich, zeigte aber einen ziemlich richtigen Schmelzpunkt.

Beim Nitriren wurde als schwerlöslichste Säure

I. die bekannte, bei 228° C. schmelzende Nitrosalicylsäure erhalten.

II. Aus der Mutterlauge der ersten Säure wurde ein Bariumsalzgemisch dargestellt und aus dessen erster Krystallisation nach gründlicher Reinigung eine in langen, farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhalten, die den stetigen Schmelzpunkt von 124° C. zeigt und in kaltem Wasser wenig, leicht in kochendem Wasser und in Alkohol löslich ist. Die Säure giebt mit Eisenchlorid eine rothblaue Färbung.

1) $C_6H_3.(NO_2)OK.COOK$. Dies Salz bildet lange, gelbe Nadeln und ist in heissem Wasser leicht löslich.

---

[1]) Es sei hier bemerkt, dass in diesem Sommer bei Wiederholung der Versuche von Busch (1874, 461) nicht dessen bei starker Winterkälte gewonnene Beobachtungen sämmtlich bestätigt werden konnten; es wird daher eine genaue Prüfung jener Versuche im nächsten Winter nöthig. H. H.

Digitized by Google

2) $C_6H_3(NO_2)O.COO.Mg.3H_2O$ bildet vereinigte, gelbe Nadeln. Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und verliert sein Krystallwasser erst bei 190° C.

3) $(C_6H_3(NO_2)OH.COO)_2Ba$. Das in kaltem Wasser wenig lösliche Salz bildet, aus gesättigten Lösungen abgeschieden, schuppenartige Krystalle; aus dünnen Lösungen setzt es sich in langen, zarten Nadeln ab.

4) $C_6H_3(NO_2)O.COOPb$ bildet einen gelben Niederschlag, der in heissem Wasser wenig löslich ist.

5) $(C_6H_3(NO_2).OH.COO)_2Ag$ ist in Wasser leicht löslich und bildet bräunliche, glänzende Nadeln.

III. Eine dritte Säure wurde aus den Mutterlaugen des Bariumsalzes der zweiten Säure erhalten.

Die dritte Säure bildet lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind und bei 218° C. schmelzen.

1) Das Bariumsalz $(C_6H_3(NO_2).OH.COO)_2Ba.4H_2O$ dieser dritten Säure bildet derbe, harte, hellgelbe Krystallkrusten. Diese Krystalle verlieren das Wasser erst bei 180° C. vollständig.

---

5) Ueber Amidobenzonitrile von A. Fricke.

Aus Metanitrobenzoylchlorür und Ammoniak wurde Metanitrobenzamid und daraus mit Phosphorsäureanhydrid das Metanitrobenzonitrol dargestellt. Dies Nitrol bildet lange, farblose, bei 115° C. schmelzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, dagegen in Wasser schwer löslich sind, deren Eigenschaften überhaupt mit den Eigenschaften des schon bekannten Nitrobenzonitrils übereinstimmen.

Das Metanitrobenzonitril giebt leicht mit Zinn und Eisessig das Metaamidobenzonitril $C_6H_4.NH_2.CN$. Diese Base bildet lange Nadeln, die bei 52—53° C. schmelzen und wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind. Diese Metaamidoverbindung ist identisch mit der von Griess aus Cyan und Amidobenzoësäure und der von Hofmann durch Nitrirung und Amidirung von Benzonitril erhaltenen Base.

Das Metaamidobenzonitril giebt ein in schönen farblosen Prismen krystallisirendes, sehr lösliches salzsaures Salz, ein in grossen gelblichen Tafeln in Wasser und Alkohol leicht lösliches salpetersaures Salz und ein in langen, farblosen Nadeln krystallsirendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches schwefelsaures Salz.

Paranitrobenzonitril $C_6H_2.NO_2.H_2.CN$ wurde entsprechend der vorhergehenden Verbindung dargestellt. Das Paranitrobenzonitril ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig, leicht in heissem

Digitized by Google

Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich. Dies Nitril bildet schöne, glänzende Blätter, die bei 147° C. schmelzen.

Paraamidobenzonitril $C_6H_2.NH_2.H_2.CN$ entsteht leicht aus dem Paranitrobenzonitril mit Zinn und Eisessig. Die Base krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die bei 110° C. schmelzen und leicht in Alhohol, Aether und kochendem Wasser löslich sind.

Das salzsaure Salz bildet kleine Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Das salpetersaure Salz bildet gelbe Blätter von gleicher Löslichkeit. Das schwefelsaure Salz krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln.

Die Darstellung des Orthonitrobenzonitrils ist bis jetzt noch nicht beendet, da die nach dem ausgezeichneten Verfahren von Beilstein und Kuhlberg dargestellte Orthonitrobeuzoësäure so heftig auf Phosphorchlorid einwirkt, dass bei dem ersten Versuch eine Verkohlung der Säure eintrat. Der Versuch soll unter anderen Verhältnissen wiederholt werden.

---

383. Jul. Post: Vorläufige Mittheilungen.

(Eingegangen am 22. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Zur Lösung der die chemische Forschung gegenwärtig bewegenden Fragen, namentlich über die gegenseitige Stellung der Atome und Atomgruppen im Molekül, dann über die Wirkungsweise derselben sind zur Untersuchung am geeigensten die am vollständigsten ausgefüllten Reihen der aromatischen Verbindungen. — Unter diesen besitzen die Phenole durch die Leichtigkeit, mit der Substitutionen an ihnen vorgenommen werden können und durch die Leichtvertretbarkeit des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe, welche eine bequeme Charakterisirung der betreffenden Verbindungen gestattet, besondere Vorzüge. — Ich bin aus diesem Grunde gemeinschaftlich mit Stud. Mehrtens damit beschäftigt die chemischen und physikalischen Eigenschaften der sämmtlichen bekannten Nitroabkömmlinge des Phenols, namentlich Krystallform, Wassergehalt, Löslichkeit, spec. Volum u. A. in zahlreichen Derivaten, d. h. Salzen und Aethern derselben, genauer zu studiren, um aus einer tabellarischen Zusammenstellung der so gesammelten Facta einmal den Ausdruck zu erkennen, der durch Erhöhung der Negativität bei festgesetzter Einfügung der Nitrogruppe in den Salzen und Aethern zur Erscheinung kommt, dann zu sehen, in welcher Weise sich die verschiedene Stellung der Nitrogruppe in Nitrophenolderivaten ausprägt. Durch Vergleichung der so gewonnenen Resultate mit denen in anderen Reihen wird man dem erstrebten Ziele näher kommen, nämlich das Resultat einer Anzahl von Ver-

Digitized by Google

suchen innerhalb gewisser Grenzen voraussagen zu können. Ein Prüfstein und zugleich eine Erweiterung der auf solche Art gewonnenen Kenntnisse wird die Untersuchung von Combinationen sein, die man mit Gruppen ausführt, welche in eben beschriebener Weise charakterisirt wurden. Hat man z. B. die Nitrophenole und die Sulfiphenole in der gedachten Richtung geprüft, so wird der nächste Schritt die Untersuchung der Nitrosulfiphenole in der gleichen Art sein. Zu diesem Zweck müssen aber alle möglichen Combinationen gleichzeitiger Substitution der Nitro- und Sulfigruppe im Phenol genau bekannt sein. Da nun einerseits die Nitrogruppe ihrer höchst negativen Natur und der Leichtigkeit wegen, mit der sie in die ganz entgegengesetzte Amidogruppe übergeführt werden kann, andererseits die Sulfigruppe des leichtvertretbaren Hydroxylwasserstoffs wegen — man kann dadurch ein- und zweiatomige Verbindungen bilden — besonders zu den in Rede stehenden Untersuchungen geeignet erscheinen, da ferner ihre Phenolsubstitutionsderivate ziemlich gut durchforscht sind, so bin ich in der letzten Zeit bemüht gewesen, als Vorarbeit für eingehendere Studien die mannigfachen Nitrosulfiphenole darzustellen und will im Folgenden kurz über den bisherigen Erfolg berichten.

Metasulfiphenol ist viel schwieriger zu nitriren als die Paraverbindung. Man darf die von Schmitt und Glatz für die letztere angegebenen Mengenverhältnisse benutzen, muss aber jede Erwärmung vermeiden und die Vollziehung des Processes der Zeit überlassen. Die Salze der so dargestellten Säure zeigen ein von denen der beiden bekannten Nitrosulfiphenole sehr abweichendes Verhalten.

Die beiden eben genannten Verbindungen gehen, wie dies Armstrong von der einen, ich von der anderen Seite dargethan habe, durch Behandlung mit Salpetersäure leicht in Pikrinsäure über. Dadurch, dass ich bei der Einfügung des von Koerner und mir dargestellten Nitrosulfiphenols in rauchende Salpetersäure sorgfältig jede Erwärmung vermied, gelang es einfache Wasserstoffsubstitution durch die Nitrogruppe zu bewirken, d. h. ein Dinitrosulfiphenol zu erzeugen. Durch das verhältnismässig schwerlösliche Ammonsalz liess sich dasselbe leicht von etwa unangegriffener Substanz und kleinen Mengen nebenbei entstandener Pikrinsäure trennen. Auch das von Kekulé und Kolbe dargestellte Nitrosulfiphenol liefert bei gleicher Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein schwerlösliches Ammonsalz, während das ursprüngliche Nitrophenolsulfiammon sehr löslich ist, somit ist auch hier höchst wahrscheinlich ein Dinitrosulfiphenol entstanden. Durch Behandlung der Dinitrophenole mit rauchender Schwefelsäure unter gewöhnlichen Druck Dinitrosulfiverbindungen darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Bei der Nitrirung von Disulfiphenol ist es mir bis jetzt nur möglich gewesen unter Verdrängung einer Sulfigruppe ein Dinitromono-

Digitized by Google

sulfiphenol zu erzeugen. Diese Bildung findet statt, wenn man analog der von Nitrosulfiphenol aus Parasulfiphenol verfährt.

In einer früheren Mittheilung (diese Ber. VII, 163) habe ich die Schwierigkeiten geltend gemacht, welche die genaue Feststellung der Identität von den Amidosulfiphenolen macht, die ich auf verschiedenem Wege erhalten hatte; nämlich einmal durch Amidirung von Nitrosulfiphenol, dann durch Sulfurirung desjenigen Amidophenol, welches aus eben dem Nitrophenol gebildet war, welchem jenes Nitrosulfiphenol entstammte. Stud. Augustin ist gemeinsam mit mir damit beschäftigt durch Darstellung der Chlorsulfiphenole, welche aus den entsprechenden Diazoverbindungen gebildet werden, den gewünschten Nachweis zu liefern. — Derselbe hat gleichzeitig, um zu erfahren, ob die beobachtete Abweichung von der Regel, dass nämlich im Phenol die Nitrogruppe und die Amidogruppe einer in das Molekül eintretenden Sulfigruppe an die gleiche Stelle zu treten gestatten, auch in anderen Reihen statt habe, zunächst in das bei 125° schmelzende Nitrobrombenzol die Sulfigruppe eingeführt. Dies gelingt nicht durch einfache Erwärmung der genannten Verbindung mit rauchender Schwefelsäure, man muss die beiden Substanzen in zugeschmolzenen Röhren am besten bei einer Temperatur von 120° C. längere Zeit miteinander in Berührung lassen. Die Ausbeute ist dann eine sehr befriedigende. Frick (Jur. pr. Ch. 2, S. 225) hat bereits eine gleichnamige Verbindung aber auf anderem Wege, nämlich durch die Nitrirung des Produktes der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Brombenzol dargestellt. Nach seinen Angaben lässt sich nicht gut eine Vergleichung ausführen. — Wir werden nun das Bromnitrosulfibenzol amidiren und diese Verbindung mit der durch Sulfurirung des entsprechenden Bromanilin erhaltenen vergleichen. Eine eben solche Untersuchung wird mit den beiden anderen Bromnitrobenzolen ausgeführt werden.

Um auch den Einfluss von zwei Amido- resp. einer Amido- und einer Nitrogruppe im Phenol auf einen eintretenden negativen Bestandtheil zu prüfen, habe ich zunächst Diamidophenol und Nitro-Amidophenol aus dem bei 64° schmelzenden Dinitrophenol gemeinschaftlich mit Stud. Steckenberg dargestellt und durch mehre Salze charakterisirt.

Endlich sei mir noch die folgende Bemerkung zu der jüngst von Armstrong veröffentlichten Arbeit (diese Ber. VII, S. 923) gestattet. In diesen Berichten VII, S. 331 habe ich die genauer bekannten Abkömmlinge des Phenols nach dem Gesichtspunkte gleichartiger Constitution in eine Tabelle gebracht, um aus dieser einen Leitfaden für weitere Untersuchungen zu gewinnen. Ich erlaube mir hier noch darauf hinzuweisen, dass ein Hauptergebniss jener Ueberlegung, nämlich die Reduction, welche die Zahl der möglichen Constitutionen der

Digitized by Google

Phenolderivate durch dieselbe erfahren hat, durch ein Versehen des Setzers ausgelassen und erst in einer Berichtigung (diese Ber. VII, S. 605) Platz gefunden hat. Darnach sind z. B. die 10 möglichen Constitutionen des bei 70° schmelzenden Chlornitrophenols auf 2 zusammengeschmolzen, die 16 des bei 110° schmelzenden Chlordinitrophenols auf 6, die 16 des bei 125° schmelzenden Dichlornitrophenols auf 3, die 6 des bei 65° schmelzenden Dichlorphenols auf 2 u. s. w. Unter den in jener Abhandlung gesammelten Thatsachen befindet sich auch die, dass bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols nur ein Nitrosulfiphenol gebildet wurde. Die allgemeine Anerkennung derselben wurde daraus geschlossen, dass die Darstellung der genannten Verbindung von verschiedenen Forschern, unter anderen von Armstrong (diese Ber. IV, S. 356), besonders aber von Kekulé, ihrem Entdecker, und zwar zu wiederholten Malen vorgenommen worden ist, ohne dass eine zweite Isomere beobachtet wurde. Kekulé wird namentlich das letzte Mal (diese Ber. II, S. 330) mit besonderer Sorgfalt verfahren sein, da es sich darum handelte, über Identität und Nichtidentität dieses und des durch Nitrirung von Parasulfiphenol erhaltenen Nitrosulfiphenols zu entscheiden. Armstrong und Brown behaupten nun in der oben erwähnten Abhandlung, dass bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols zwei isomere Säuren neben einander entständen. Sie haben dies nicht unmittelbar durch das Experiment bewiesen, sondern stützen ihre Ansicht — wenn ich sie richtig verstanden — auf folgendes Verhalten: Nitrosulfiphenol auf dem letzterwähnten Wege dargestellt, lieferte ihnen bei der Behandlung mit Brom zwei isomere Monobromnitrosulfiphenole. Beide gingen aber bei weiterer Bromirung, bei der die Sulfigruppe durch das neueintretende Brom verdrängt wurde, in das gleiche Dibromnitrophenol über. Dies letztere Verhalten lässt sich nun nur erklären, wenn von vornherein ein Gemenge von zwei isomeren Nitrosulfiphenolen bromirt wurde — allerdings unter der Voraussetzung, dass das zweite Bromatom bei der Verdrängung der Sulfigruppe sich jedenfalls an die Stelle setzte, welche die letztere im Moleküle vorher einnahm. Grade diese Voraussetzung macht es mir aber zweifelhaft, ob ich den Ideengang der beiden Forscher richtig verfolgt habe, denn in einer gleich zu besprechenden zweiten Abhandlung stellt Armstrong selbst in Frage, ob bei der Verdrängung eines Bestandtheils aus einem Molekül der neu eintretende grade die Stelle des austretenden einnehme. Jedenfalls wird die Bildung von zwei isomeren Verbindungen bei der Sulfurirung des bei 45° schmelzenden Nitrophenols noch durch die Ausführung dieser Operation selbst bewiesen werden müssen.

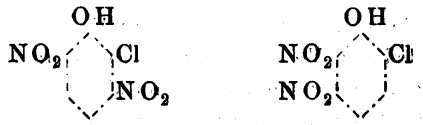
Armstrong schreibt in einer weiteren Abhandlung (diese Ber. VII, S. 925), ich schiene als bewiesen zu betrachten: „dass ganz bei

Digitized by Google

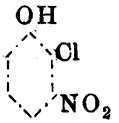
der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolsulfosäuren die Nitrogruppe die Sulfigruppe verdrängt, sie an dieselbe Stelle trete, an der sich die SO_2.OH-Gruppe vorher befand". Armstrong sucht dann seine für die Phenolpersulfisäure abweichende Ansicht zu beweisen. Ich möchte dem gegenüber lediglich zur Vermeidung von Missverständnissen hervorheben, dass ich grade in meinem von Armstrong erwähnten Aufsatze die von ihm vertretene Ansicht betont habe, und zwar durch Anführung von Umsetzungen, die der Annahme unmittelbarer Vertretung entgegen stehen. So wurde z. B. eben jenes Factum erwähnt, mit dem Armstrong seine Ansicht illustrirt und welches von ihm herrührt, nämlich das Verhalten des Dibromparasulfiphenols bei der Nitrirung. — Um meine Ungewissheit über diesen Punkt auszudrücken, habe ich bei der Aufstellung meiner Tabelle alle derartigen Fälle mit einem Sternchen versehen und aus ihnen keine allgemeinen Schlüsse gezogen.

Es ist vielleicht angezeigt, bei dieser Gelegenheit eines Angriffes zu gedenken, der mir hinsichtlich meiner in Rede stehenden Abhandlung von anderer Seite brieflich wurde. Der Kürze wegen will ich mich im Folgenden wie mein Gegner der von mir damals bemerkten Abkürzungen bedienen. Jener Einwand lautete also: „Meines Erachtens haben Sie nicht bewiesen, dass dem Cl.NO_2 (70°) die Stellung „$a\,a'$" zukömmt. Denn Cl.NO_2 (110°) ist nicht bestimmt: „$a\,b$". Es kann auch „$a\,b'$" sein. Nun geben beide beim Nitriren $Cl^a NO_2{}^a NO_2{}^b$ (b'). Falls nun Cl.NO_2 (110°) „$a\,b$" ist, kann Cl.NO_2 (70°) „$a\,.\,a'$" oder „$a\,b'$" sein. Falls Cl.NO_2 (110°) „$a\,b'$" st, kann es „$a\,a'$" oder „$a\,b$" sein. Ist diese Bemerkung richtig, so hat auch Ihr Experiment (S. 340, Zeile 14 von unten) keinen Werth".

Diese Ausführung würde richtig sein, wenn die beiden folgenden Verbindungen identisch wären:

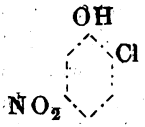


Falls nämlich Cl.NO_2 (110°) „$a\,b$" ist, könnte nach jener Behauptung das in Frage stehende Cl.NO_2 (70°) ausser der von mir für dasselbe bestimmten Constitution auch die: $Cl^a NO_2{}^b$ besitzen. ClNO_2 (110°) wäre dann etwa:



Cl.NO_2 (70°) wäre dagegen:

Digitized by Google



Aus beiden Substanzen muss nun laut Experiment durch Ersetzung des dem Chloratom entsprechenden Wasserstoffatoms (a') durch die Nitrogruppe das gleiche Chlordinitrophenol, nämlich $Cl^a . NO_2^a . NO_2^b$ (b'') gebildet werden. Man erhält aber, wie leicht zu erkennen, zwei verschiedene Verbindungen. — Genau so gestaltet sich die Sache, wenn man von $Cl^a NO_2^{a''}$ (110^0) ausgehend behaupten wollte, das $Cl . NO_2$ (70^0) könne auch $Cl^a NO_2^b$ sein.

---

384. Heinrich Struve: Zur Geschichte der Gährungserscheinungen.

(Eingegangen am 1. September.)

In diesen Tagen erhielt ich No. 11 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft und fand in derselben den interessanten Aufsatz von M. Traube: „Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstofffreien Medien." Dieser Aufsatz veranlasst mich zu einigen Bemerkungen, die ich mir erlaube der Gesellschaft mitzutheilen. Es gilt nämlich auf einige Unterlassungen in literarischer Hinsicht aufmerksam zu machen, die nicht übergangen werden dürfen, zumal da sie in der Wissenschaft schon Eingang gefunden haben.

Hr. M. Traube knüpft seine Versuche an den bekannten Fundamentalversuch von Gay-Lussac an, durch welchen dargelegt war, dass eine geistige Gährung von Weintraubensaft nur dann eintreten könne, wenn der Saft mit der Luft, respective mit Sauerstoff, in Berührung gewesen sei. Dieser Versuch ist nach Hrn. Traube im Jahre 1860 von van der Brock wiederholt worden, doch mit dem Resultate, dass Weintrauben in einer Kohlensäureatmosphäre zerquetscht unter reichlicher Hefenbildung in Gährung übergehen können somit ein Resultat im Widerspruch mit Gay-Lussac. Traube unternimmt 2 Versuche, und in dem ersten kommt er zum Resultate, dass Traubensaft in einer Atmosphäre von Kohlensäure nicht in Gährung übergeht, und dass im Safte nach 18 Tagen weder Hefenzellen, noch andere Organismen, noch Alkohol nachgewiesen werden konnten.

Im zweiten Versuch, wo mit in einer Atmosphäre von Kohlensäure zerquetschten Weintrauben experimentirt wurde, fand Traube nach 13 Tagen im Saft keine Spur von Hefe oder Bacterien, konnte aber Alkohol abscheiden.

Aus beiden Versuchen folgert Traube, dass in Weintraubensaft, dem für die Entwickelung der Hefe günstigsten Medium, beim Ausschluss des Sauerstoffgases Hefekeime nicht zur Entwickelung gelangen.

Digitized by Google

Nach dieser Zusammenstellung musste man glauben, dass der Versuch von Gay-Lussac vom Jahre 1810, erst im Jahre 1860 von van der Brock wiederholt worden wäre, während wir in der Literatur noch andere Angaben darüber finden. In dieser Hinsicht hebe ich die Arbeit von Döpping und mir „Versuche über Fäulniss und Gährung" hervor. Diese Arbeit, im Jahre 1847 im Bulletin der Kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu St. Petersburg gedruckt, wurde später im Journal für practische Chemie von Erdmann aufgenommen und das Hauptresultat jener Versuche von J. v. Liebig in seinen chemischen Briefen[1]) hervorgehoben.

Auf diese Abhandlung, die wie es scheint in vollständige Vergessenheit gerathen ist, möchte ich hier hinweisen und über dieselbe noch einige Mittheilungen machen.

Zu dieser Arbeit wurden Döpping und ich durch den Aufsatz von Helmholtz „Ueber das Wesen der Fäulniss und Gährung" veranlasst. Unsere Resultate standen im Widerspruch mit denen von Helmholtz, und nach der Wiederholung des Versuches von Gay-Lussac folgerten wir: „Die Gährung der Trauben wird nicht durch die Hefenzellenbildung bedingt, diese ist nur eine secundäre Erscheinung, die hervorgebracht wird durch die Einwirkung der Luft auf den Traubensaft. Die Gährung des Traubensaftes erfolgt auf gleiche Weise in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wie in einer von Kohlensäure."

Mit dieser Arbeit führte ich mich 1847 im Sommer bei Mitscherlich, Heinrich Rose und Magnus ein. Mitscherlich bezweifelte die Richtigkeit unserer Versuche, während Rose und Magnus mich aufforderten, doch in Berlin einige Zeit zu bleiben, um daselbst, wo möglich gemeinschaftlich mit Helmholtz, diese Gährungsversuche wieder aufzunehmen, um endlich die Frage über die Gährung zur Entscheidung zu bringen. Leider konnte ich auf diesen Vorschlag nicht eingehen; auch wäre er von Helmholtz nicht angenommen worden, da er sehr bald darauf nach Königsberg abreiste.

Um aber in den Augen von Mitscherlich gerechtfertigt zu erscheinen, ersuchte ich damals den Hrn. H. Karsten um eine Wiederholung unserer Versuche, zumal da ich den von uns benutzten und im Aufsatz beschriebenen Apparat mitgenommen hatte. Karsten war so freundlich, auf meinen Vorschlag einzugehen. In seiner Gegenwart stellte ich den Gährungsversuch an, und nach Beendigung desselben unternahm Karsten die mikroskopische Untersuchung des Traubensaftes. Karsten bestätigte unsere Versuche vollständig und berichtete über diese Resultate in der Gesellschaft der naturforschenden Freunde und, wenn ich nicht irre, auch in der Sitzung der Königlichen Academie der Wissenschaften in Berlin.

---

[1]) Liebig, Chemische Briefe 1865, Seite 181.

Digitized by Google

So sehr mir auch damals Magnus zuredete, diese Gährungsversuche fortzusetzen, so unterliess ich es doch, und zwar vorzüglich von der Ueberzeugung ausgehend, dass derartige Untersuchungen nur in Weingegenden mit Nutzen unternommen werden könnten, und nicht im hohen Norden, wie in St. Petersburg.

Diese Gährungsversuche sind von Pasteur nie wiederholt worden. Er vermied es, da dieselben mit seinen Theorien nicht in Einklang zu bringen gewesen wären. Höchst wahrscheinlich hat er die Versuche von Döpping und mir gar nicht gekannt; doch dieses darf uns nicht wundern. Ein Gleiches gilt von Berthelot, der in den *Comptes rendus* der Pariser Academie berichtet, dass er bei einem Gährungsversuch gefunden hätte, dass die Hefenbildung nur eine secundäre Erscheinung sei. Leider kann ich das Citat nicht genau hier aufführen, da mir die literarischen Hülfsquellen fehlen und ich dieses aus der Erinnerung niederschreibe. Als Berthelot sein Resultat veröffentlichte, sprach ich darüber mit meinem Freunde Döpping, und dieser forderte mich gleich auf, auf unsere Arbeit hinzuweisen. Ich that es damals nicht; doch jetzt, wo in dem Centrum der Wissenschaft, in welchem 1847 so vielfältig über diese neue Thatsache der Gährungserscheinungen discutirt wurde, auch die Versuche von Döpping und mir in vollkommene Vergessenheit gerathen sind, da darf ich nicht mehr schweigen.

Indem ich hiermit diese kleine Auseinandersetzung abschliesse, füge ich nur noch hinzu, dass ich in nächster Zeit auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen werde, um über einige neue Erscheinungen der Gährung zu berichten.

Tiflis, 18. August 1874.

---

385. E. Mulder: Das Gesetz der multiplen Drehungen.

(Eingegangen am 5. Septbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Das molekulare Drehungsvermögen, welches einige Kohlenstoffverbindungen in Auflösung besitzen, kann durch verschiedene Einflüsse modificirt werden. Im Allgemeinen ist zu unterscheiden eine stabile und eine labile Modification der mol. Rot.

Die stabile Modification der mol. Rot. Weinsäure diene als Beispiel. Rechtsweinsäure kann umgesetzt werden in Traubensäure, eine Verbindung von Rechts- und Linksweinsäure, also kann Rechtsweinsäure intervertirt werden in Linksweinsäure. Da Traubensäure, wie allgemein angenommen wird, unter verschiedenen Einflüssen optisch indifferent bleibt, unter Einflüssen worunter die Rot. der Rechtsweinsäure sich ändert, so ist die Folgerung erlaubt, dass die mol. Rot. von Rechts- und Linksweinsäure unter gleichen Umständen im um-

Digitized by Google

gekehrten Sinne, die nämliche ist. Wird für die mol. Rot. von Rechtsweinsäure mit Landolt genommen $(M)_D = + 21.08, 10$, so ist also das mol. Rot. von Linksweinsäure unter gleichen Umständen $(M)_D = - 21.08$. Genannte Inversion findet nun statt nach dem Gesetz der multiplen Drehungen.

Um dies näher zu entwickeln, supponiren wir, das in einem Polarisationsapparat eine wässerige Lösung von Rechtsweinsäure eine Drehung von + 21.08 besitzt. Nehmen wir nun an, dass die Inversion von Rechts- in Linksweinsäure allmälig stattfindet, ohne dass sie bei Traubensäure anhält. Diese letzte Supposition ist erlaubt, da Rechtsweinsäure bei der Umsetzung in Traubensäure jedenfalls theilweise in Linkweinsäure umgesetzt wird. Bei der Inversion sollte dann allmälig die Drehung = 0 werden, wenn die linke Drehung beträgt — 21.08, da + 21.08 — 21.08 = 0 ist. Geht jetzt die Inversion weiter, so wird der Drehungswinkel zuletzt = 21.08, die Inversion von Rechts- in Linksweinsäure ist dann vollkommen. Die Drehungswinkel waren dann hintereinander + 21.08 — 21.08 — 21.08 = + 21.08 — 2 × 21.08 = — 21.08.

Um mit anderen Worten Rechtsweinsäure in Linksweinsäure zu interverdiren, muss eine Drehung von 2 × 21.08 stattfinden, wenn für die mol. Rot. der Rechtsweinsäure $(M)_D = + 21.08$ genommen wird. War die Drehung im positiven Sinn, und auch diese Supposition ist erlaubt, da es sich um die Quantität-Drehung handelt, so sollte die Drehung 3 × 21.08 betragen und also die mol. Rot. dreifach vergrössert sein. Da die Drehung jedoch im entgegengesetzten Sinne stattfindet, so ist die mol. Rot. von Rechtsweinsäure bloss im entgegengesetzten Sinn zu nehmen, um die der Linksweinsäure zu bekommen:

$(M)_D = + 21.08 - 21.08 - 21.08 = + 21.08 - 2 \times 21.08 = - 21.08.$

Die Quantität-Drehung ist jedoch ein Vielfaches in ganzen Zahlen von der ursprünglichen Drehung. Das Gesetz der multiplen Drehungen scheint bei diesem Beispiel und auch in ähnlichen Fällen deutlich zu sprechen.

Die labile Modification der mol. Rot. Es giebt Kohlenstoffverbindungen, von welchen die mol. Rot. unter gewissen Einflüssen zeitweise modificirt wird, und welche die ursprüngliche mol. Rot. wieder bekommen, sobald diese Einflüsse nicht mehr da sind. So wird die mol. Rot. von Rechtsweinsäure zeitweise z. B. modificirt durch Basen, und ich weise mit Rücksicht hierauf auf die Untersuchungen von Landolt (diese Ber. VI, 1075) hin. Es möge mir erlaubt sein, unabhängig von dieser schönen Arbeit, daran zu erinnern, dass ich mir niemals vorgestellt habe, ich hätte die Beobachtung des Gesetzes der multiplen Drehungen bei dieser labilen Modification mit chemisch reinen Substanzen gemacht. Im Gegentheil habe ich ge-

Digitized by Google

sagt[1]: „Es sind noch viele Bestimmungen zu machen, um kleine bestehende Abweichungen mit Sicherheit zu ihrer Ursache zurück zu führen.“ Aus früher bekommenen Zahlen war nämlich schon sehr wahrscheinlich geworden, dass bei dieser labilen Modification der mol. Rot. Nebeneinflüsse auftreten, welche ergründet werden müssen, ehe sie in Rechnung gebracht werden können. Zahlen durch die Beobachtung bekommen, lehren im Allgemeinen kein Gesetz kennen. Ein Gesetz ist ein Gedanke. So gilt das Gay-Lussac'sche Gesetz blos für vollkommene Gase, und das einfache Verhältniss, worin Gase sich mit einander vereinigen. Dies kann bloss gedacht, nicht gesehen werden, und was z. B. das Gesetz der Isomorphie betrifft, wie viele der sogenannten isomorphen Körper besitzen vollkommen die nämliche Krystallform? Ich nenne das Gesetz der Isomorphie, weil die Eigenschaft einiger Kohlenstoffverbindungen, um in Auflösung auf polarisirtes Licht zu reagiren, wohl in einer eigenthümlichen, bis jetzt unbekannten Gruppirung der keinsten Theilchen zu suchen ist, und eine Modification der mol. Rot. hat eine Modification dieser Gruppirung zur Ursache. Ueberall bei der labilen Modification der mol. Rot, sollen wahrscheinlich kleine Abweichungen bestehen, unabhängig von Beobachtungsfehlern, Einfluss des Auflösungsmittels, theilweiser Decomposition unter dem Einfluss des Auflösungsmittels u. s. w. Die Vernunft ist da, um die Beobachtungszahlen, welche Resultanten sind, zu analysiren.

Es giebt auf diesem Gebiet noch viel zu arbeiten, und vorläufig hat man genug zu thun, um die Modification der mol. Rot. kennen zu lernen, von Körpern, welche bloss ein optisch wirksames Radical enthalten, wie dies z. B. mit Rechts- und Linksweinsäure der Fall zu sein scheint. So werden auch nähere Untersuchungen den Einfluss lehren müssen, welchem ein optisch wirksames Radical unterliegt, bei Vereinigung mit HO.O.Cl u. s. w.; die Modification der mol. Rot. bei der Oxydation so z. B. von Linksamylalkohol zu Rechtsvaleriansäure, wo Links-$C_4H_9.CH_2.HO$ übergeht in Rechts-$C_4H_9.CO.HO$, die also Rechtsbutyl enthält.

Ein fortgesetztes Studium dieser Modificationen der mol. Rot. soll auch für wissenschaftliche Application von unbegreiflich grossem Nutzen sein können. Ich nenne bloss das Studium der Einwirkung von Salzen auf Salzen, Säuren auf Salzen, wenn eine optisch wirksame Base oder Säure vorhanden ist, wodurch man im Stande sein soll, der chemischen Decomposition, welche dabei stattfindet, quantitativ durch polarisirtes Licht zu folgen, die Substitution in Benzol (und

---

[1]) *Scheikundige Aanteckeningen* II, 227, wo es heisst: „*terwyl nog vele bepalingen te verrichten zyn, om kleine bestaande afwykingen met zekerheid tot hare oorzaken terug te brengen.*“

Digitized by Google

dessen Derivaten) von Wasserstoff durch ein optisch wirksames Radical zu erkennen, worin vielleicht die aromatischen Chemiker später ein ausgerechnetes Reagens haben, um in die relative Stellung der substituirenden Gruppen tiefer eindringen zu können.

Die Wissenschaft soll also Landolt sehr dankbar sein, wenn er das verhältnissmässig geringe Material systematisch ausbreitet, und dies auf eine Weise thut, wie man es von Landolt stets gewohnt ist.

---

386. H. Hlasiwetz: Ueber das Phloroglucinanhydrid.

(Eingegangen am 29. September.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Julihefte dieser Zeitschrift S. 891 macht Piccard gelegentlich seiner interessanten Untersuchung des Chrysins eine Mittheilung über das Phloroglucinanhydrid $2\,C_6\,H_6\,O_3 - H_2\,O = C_{12}\,H_{10}\,O_5$, und bemerkt dazu, diese Verbindung sei, so weit ihm bekannt, noch nicht beschrieben.

Ich habe jedoch dieselbe bereits vor 9 Jahren dargestellt, und über siein den Sitzungsberichten der Wiener Akademie (I. II. 2. Abth. 84) berichtet.

Die Abhandlung ging von da in das Journal f. prakt. Chemie, in die chem. Zeitschrift und das chem. Centralblatt über. (Vergl. Jahresbericht 1865, S. 594.)

Wien, im September.

---

387. W. Schwanert: Zur Nachweisung von Alkaloiden in Leichentheilen.

(Eingegangen am 6. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der Untersuchung von bereits in Fäulniss übergegangenen Gedärmen, Leber und Milz eines plötzlich verstorbenen Kindes auf Alkaloide wurde ich auf einen flüssigen, flüchtigen, durch seinen eigenthümlichen Geruch ausgezeichneten basischen Körper aufmerksam, der in sehr geringer Menge zurückblieb, als ich nach Stas-Otto's Methode die erhaltenen Aetherauszüge der gereinigten alkalisch gemachten Auszüge der Leichentheile durch Destillation von Aether befreit hatte. Coniin oder Nicotin war der flüssige basische Körper seiner leichten Flüchtigkeit und seines eigenthümlichen Geruchs wegen nicht; ich vermuthete, dass er eine beim Faulen der Organe gebildete Base sei, und untersuchte daher eine ziemlich grosse Quantität von den Organen einer menschlichen Leiche, welche bei etwa 30° 16 Tage gestanden hatten und vollständig in Fäulniss übergegangen waren. Sowohl von Milz, Leber und Gedärmen, als auch von mit Zinkchlorid

Digitized by Google

vermischten Milz, Leber, Nieren und Gedärmen wurden gesonderte Auszüge mit weinsäurehaltigem Weingeist gemacht, diese Auszüge nach Stas-Otto's Methode gereinigt, mit Aether ausgeschüttelt und darauf nach Zusatz von überschüssigem Alkali wieder mit Aether ausgeschüttelt. Dieser letzte Aetherauszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers denselben basischen Körper, den ich früher aus den oben genannten Organen der Kindesleiche erhalten hatte. Der Aether des Aetherauszuges muss bei möglichst niedriger Temperatur abdestillirt werden, da bei höherer leicht ein Theil des flüchtigen basischen Körpers in das Destillat übergeht; er bleibt dann als ein gelbliches, nicht fest werdendes Oel zurück, das eigenthümlich, an Propylamin erinnernd riecht, etwas widerlich, aber nicht bitter schmeckt, beim Stehn langsam, beim Erwärmen rascher und vollständig verdampft, rothes Lackmuspapier stark bläuet; seine Lösung in verdünnter Salzsäure lässt beim Verdunsten leicht zerfliessliche, weisse Krystalldrüsen, die aus kleinen spitzen Nadeln bestehen, leicht in Wasser, schwerer in Weingeist löslich sind, auf Zusatz von Natronlauge weisse, eigenthümlich unangenehm riechende Dämpfe entwickeln.

Die salzsaure Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure, die farblose Lösung wird allmälig schmutzig-braungelb, beim Erwärmen graubraun; die farblose Lösung der Verbindung in natriummolybdathaltiger Schwefelsäure wird beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau, allmälig grau; mit Kaliumbichromat färbt sich die Lösung in Schwefelsäure erst röthlichbraun, aber bald grasgrün; in Salpetersäure löst die Verbindung sich mit gelber Farbe.

Die weingeistige Lösung der salzsauren Verbindung giebt mit Platinchlorid einen schmutzig-gelben Niederschlag, der aus mikroskopisch kleinen sechsseitigen Sternchen besteht und 31.35 pCt. Platin enthält; sie giebt mit Goldchlorid einen blassgelben amorphen, mit Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen, mit jodirtem Kaliumjodid einen hellbraunen, mit Kaliumquecksilberjodid einen schmutzigweissen Niederschlag, wird durch Kaliumcadmiumjodid nicht gefällt, durch Gerbsäure allmälig getrübt und giebt mit Natriumphosphormolybdat einen gelben, zusammenballenden Niederschlag, der Ammoniak blau färt.

Es verhält sich der von mir nicht nur aus Gedärmen, sondern auch aus Nieren, Milz und Leber abgeschiedene basische Körper gegen Reagentien wie der von F. Selmi (d. Ber. Bd. VI, S. 142) öfter aus Eingeweiden erhaltene; er wirkt wie dieser leicht reducirend, aber färbt warme concentrirte Schwefelsäure nicht violettroth. Der von mir erhaltene Körper gleicht auch in seinem Verhalten gegen Reagentien, seiner nicht krystallischen Beschaffenheit und dem Fehlen eines bitteren Geschmacks dem alkaloidartigen Körper, welchen Rörsch und Fassbender (d. Ber. Bd. VII, S. 1064) aus Leber, Milz und

Digitized by Google

Nieren darstellten, aber ich habe ihn nicht wie diese auch aus saurer, sondern nur aus alkalisch gemachten Auszügen mit Aether ausschütteln können.

Rörsch und Fassbender halten es für wahrscheinlich, dass der von ihnen abgeschiedene Körper aus der Leber stammt, ich vermuthe, dass der meinige ein Zersetzungsprodukt auch anderer thierischer Organe bei ihrer Fäulniss ist, da er mir bei öfterer Untersuchung frischer Leichentheile noch nicht vorgekommen ist. Leider konnte ich nur seine basische Beschaffenheit, wegen geringer Menge nicht auch seine Zusammensetzung trotz der Platinbestimmung einer seiner Verbindungen feststellen, immerhin meinte ich aber meine Beobachtungen schon jetzt denjenigen von Rörsch und Fassbender anreihen, und wie sie Vorsicht bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Alkaloide empfehlen zu dürfen, wenngleich eine Verwechselung meines basischen Körpers mit den an gleicher Stelle auftreten könnenden Coniin und Nicotin wegen seiner physikalischen Eigenschaften nicht leicht möglich ist.

Greifswald, den 5. October 1874.

---

388. S. R. Baykull: Rauit, ein neues Mineral von Brewig.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

An der Insel Lamö bei Brewig in Norwegen kommt ein Mineral vor, das noch nicht bestimmt zu sein scheint. Es ist ein grauschwarzer Zeolith von feinkörniger Textur, der eine Metamorphose von Elaeolith sein muss, da er in dieses Mineral deutlich übergeht. Ich schlage für dieses Mineral den Namen Rauit vor, von Rau, der altnordischen Göttin des Meeres, weil das Mineral auf derselben Insel wie Azirin gefunden ist.

Die chemische Zusammensetzung ist:

SiO^2	= 39.21	pCt.
Al^2O^2	= 31.79	-
Fe^2O^3	= 0.57	-
CaO	= 5.07	-
Na^2O	= 11.55	-
H^2O	= 11.71	-
	Sa. 99.90	pCt.

woraus die Formel $Al^2O^3 . SiO_2 + \frac{2}{3} Na^2O . SiO_2 + 2H^2O + \frac{1}{3} CaO$ hervorgeht. Der Rauit steht somit nahe dem Thomsonit, dessen Formel $2\left(Al^2O^3 + \frac{\frac{3}{4} CaO}{\frac{1}{4} Na^2O} SiO^2\right) + 5H^2O$ ist.

Der Rauit ist völlig glanzlos; er enthält in kleiner Menge mehrere fremdartige Einschlüsse, wie Hornblende u. a., gleich wie es der Fall

Digitized by Google

mit dem Elaeolith ist. Vor dem Löthrohre schmilzt der Rauit nur sehr schwierig und in dünnen Kanten. Sp. G. bei 13^0 C = 2.48; H = 5. Der Rauit kommt nicht krystallisirt vor.

---

389. H. Brackebusch: Bemerkung.

(Eingegangen am 12. October.)

Betreffend die Mittheilung des Hrn. Robert Schiff, d. Ber. VII, Heft 13 Seite 1141 et seq., bemerke ich, dass die gewünschte Auskunft von meinem Bruder Ernst Brackebuch nicht so bald zu erwarten ist, da dieser, wie privatim zu erfahren gewesen wäre, im Dienste der Wissenschaft am Logan river, Queensland (Australien) reist. Hoffentlich findet derselbe bald Zeit und Gelegenheit durch erneute Experimente die Zweifel des Hrn. Robert Schiff zu zerstreuen.

Nächste Sitzung: Montag, 26. October.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 26. October 1874.

Präsident: Hr. C. A. Martius.

Hr. Martius theilt ein Schreiben des Hrn. Rammelsberg an das Secretariat mit, worin derselbe sein Bedauern ausspricht, durch das erneute Auftreten seines Nervenübels an der Führung des Präsidiums für den Rest des Jahres verhindert zu sein. Hr. Martius drückt Namens der Gesellschaft die Hoffnung auf baldige völlige Genesung des Herrn Präsidenten aus.

Nach Genehmigung des Protocolls der vorigen Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Emde, Manteuffelstr. 28,

stud. Fr. Scheiding, Sebastianstr. 6. II;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

C. Gawalovski, Assistent am Landeslaboratorium in Prag, Smichow No. 24. II,

Dr. Otto Hergt, Lehrer an der Realschule in Ohrdruf bei Gotha,

Dr. Engelbrecht, Assistent am Univ.-Laborat. in Kiel,

Oscar Kellner in Leipzig, Nikolaistr. 43. II,

Theod. Heymer in Leipzig, Albertstr. 13. II,

Otto Hoffmann in Leipzig, Berlinerstr. 16. II,

Richard Wienand, Chemiker an der badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen,

Felix Felbermayer in Carlsruhe, Friedrichsplatz 11,

Prof. Dr. F. Buchenau, Director der höheren Bürgerschule in Bremen.

Alsdann theilt Hr. Martius mit, dass nach einer Seitens des Münchener Comités ihm zugegangenen Nachricht die dortigen Sammlungen für das Liebig-Denkmal bis zum 15. September noch weitere 7976 Mark 88 Pf. ergeben haben, so dass die Gesammtsumme aller Sammlungen sich jetzt auf 99412 Mark 28 Pf. beläuft.

Digitized by Google

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Ad. Ott: Beleuchtung der Gründe wider den Erfindungsschutz. Schaffhausen 1874. (Vom Verf.)

M. von Pettenkofer: Dr. Justus Freiherr von Liebig. Rede. (Von der Königl. Bayr. Akademie der Wissenschaften.)

Aug. Vogel: Justus Freiherr von Liebig als Begründer der Agriculturchemie. Denkschrift. (Von der Königl. Bayr. Akademie der Wissenschaften.)

T. L. W. von Bischoff: Ueber den Einfluss des Freiherrn Justus von Liebig auf die Entwickelung der Physiologie. Denkschrift. (Von der Kgl. Bayr. Akad. der Wissenschaften.)

Dr. Ziecken: Jahresbericht über die Königl. und Städt. Gewerbeschule zu Coblenz. 1874. Enthält: Zwick, Beiträge zur Beurtheilung des Trinkwassers. (Von Hrn. Dr. Zwick.)

N. Lubavin: Ammoniak-Verbindungen des Valerals. St. Petersburg 1874. (In russischer Sprache; vom Verf.)

Petermann: *Les engrais chimiques à l'exposition de Vienne. Bruxelles* 1874.

Annali della Stazione Sperimentale Agraria d'Udine, Anno sec. 1872. *Udine* 1872.

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Reinen Chemie. Herausg. von W. Städel. I. Jahrg. Ber. für 1873. (Vom Herausgeber.)

Polytechnisches Notizblatt, No. 14—19. (Vom Herausgeber Hrn. Böttger.)

C. Schmidt: Hydrologische Untersuchungen; V. Sibirische Seen. (Aus *Mém. de l'Acad. impér. des sciences de St. Petersbourg.* 1873. Vom Verf.)

C. Schmidt: Hydrologische Untersuchungen. III. Das Eismeerwasser. (Aus *Bullet. de l'Acad. impér. des sciences de St. Petersbourg.* Vom Verf.)

C. Schmidt: Hydrologische Untersuchungen. IV. Aral- und Kaspi-See. (Aus *Bullet. de l'Acad. impér. des sciences de St. Petersbourg.* Vom Verf.)

Stingl: Officieller Ausstellungsbericht. Apparate der chemischen Grossindustrie. Wien 1874.

Biel: Untersuchungen über den Kumys. Wien 1874.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 173, Heft 2 u. 3; Bd. 174, Heft 1.

Chemisches Centralblatt. No. 30—41.

Archiv der Pharmacie. Juliheft.

Journal für praktische Chemie. Heft 11, 12.

Deutsche Industriezeitung. No. 31—43.

Landwirthschaftliche Jahrbücher. Bd. III. Heft 4.

Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Mai.

Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 6, 7.

Sitzungsberichte der K. Bayr. Akademie der Wissenschaften. München 1874. Heft 2.

Zeitschrift für analytische Chemie. Heft 2, 3.

Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i./B. Bd. I—IV; Bd. V, 3, 4; Bd. VI, 2, 3.

Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 2. (April, Mai, Juni.)

Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 12.

Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Bd. I—XI.

Verhandlungen der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft. Jahresbericht 1872/73. Schaffhausen 1874.

Archives des sciences phys. et nat. Génève. No. 199—201.

Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 6—8.

Journal of the Chemical society. Juli bis *October.*

Memoirs of the literary and philosophical Society of Manchester. vol. IV. (1871.)

Proceedings of the literary and philosophical Society of Manchester. vol. VIII bis *vol XII.*

Moniteur scientifique Quesneville. Août, Sept. Oct.

Revue hebdomadaire de Chimie. No. 29—38.

Revue scientifique. No. 5—16.

Digitized by Google

Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 3—7.
Gazetta chimica italiana. Fasc. VI, VII, VIII.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. No. 2—6.
Comptes rendus. No. 4—15.

Mittheilungen.

390. D. Mendelejeff: Ueber Siljeström's Versuche zur Ermittelung der Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase.

(Eingegangen am 20. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im April- und Maiheft der Annalen Poggendorff's (1874) findet sich die Beschreibung vorläufiger Versuche Siljeströms über die Elasticitätsverhältnisse verdünnter Gase, insbesondere der Luft. Verfasser schliesst aus seinen Versuchen (S. 580), dass die Luft bei einem Druck von 7 bis 770^{mm} dieselben Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz zeigt, wie sie Regnault für Luft bei hohem Druck (1—30 Atmosphären) constatirt hat. Eine solche Schlussfolgerung steht in directem Widerspruch mit den Ergebnissen, die ich und Hr. Kirpitscheff *(Bulletin de l'Acad. des Sciences de St. Petersbourg T. IX, 466)* über diesen Gegenstand erhalten, und worüber wir im März d. J. der russischen chemischen und der physikalischen Gesellschaft Mittheilung gemacht haben. (1.) Wir fanden, dass für Luft bei geringem Druck (0.5 bis 650^{mm}) die Abweichungen vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz in einer anderen Richtung stattfinden (mit steigendem Druck wird das Produkt aus dem Volum V und dem Drucke P grösser, d. h. $\frac{d(PV)}{d(P)}$ ist eine positive Grösse >0), als Regnault für Spannungen höher als eine Atmosphäre ermittelt hat. (Bei ihm ist $\frac{d(PV)}{d(P)} < 0$). Es stehen unsere Resultate in Uebereinstimmung mit denjenigen Erwägungen über die Natur der Gase, die schon früher von mir erörtert wurden (2) und wenn man dieselben für fortschreitende Verdünnung als maassgebend betrachtet, so ergiebt sich, dass für Gase, analog den festen Körpern, eine Grenze der Expansion (sowie auch der Compression) existiren muss, d. h. es wäre die Annahme unbegründet, dass die Atmosphäre unbegrenzt ist und dass die Gase, bei fortgesetzter Verdünnung schliesslich in Lichtäther übergehen.

Eine derartige Verschiedenheit der Ergebnisse unserer Versuche und der von Siljeström erhaltenen, würde wohl zum Theil in der Unvollkommenheit der Versuchsbedingungen des Letzteren (3), in der Unvollständigkeit der Berechnung seiner gewonnenen Data (4) und überhaupt in einer gewissen Verworrenheit seiner Beobachtungsresultate

Digitized by Google

ihre Erklärung finden (5), was der Verfasser zum Theil auch selbst zugiebt. Alle diese Uebelstände sind bei unseren letzten Versuchen (l. c.) ausgeschlossen und wir sind gegenwärtig mit noch weiterer Vervollkommnung unserer Beobachtungsmethoden beschäftigt. Jedoch davon abgesehen existirt noch ein anderer Hauptgrund, der die Schlussfolgerungen Siljeström's zu verwerfen und die unserigen als die richtigen anzuerkennen gebietet, nämlich derjenige, dass die Versuchsresultate des Ersteren, so unvollkommen sie auch sein mögen, gerade zu Gunsten unserer Folgerung sprechen, wenn es überhaupt zulässig ist aus den unzulänglichen Daten Siljeström's exacte Schlussfolgerungen zu ziehen. Zum Beweise des Gesagten betrachten wir etwas die Beobachtungsweise Siljeström's; vorher möchte es jedoch geboten erscheinen, die zu erörternde Frage genauer zu formuliren.

Wenn das Mariotte'sche Gesetz richtig ist, so muss das Produkt aus Druck und Volum PV eine constante Grösse sein, (angenommen dass die Masse constant bleibt) die wir hier gleich 1 setzen wollen. Ist das Gesetz nicht stichhaltig, so wird PV veränderlich sein, und kann, innerhalb der gegebenen engen Grenzen der Druckverhältnisse, entweder ausgedrückt werden durch

(N) . . . . . $PV = 1 - aP$ (6)

welches der Ausdruck ist für die Zusammendrückbarkeit der Luft, nach den Angaben Regnault's für $P = 1$ bis $P = 22$ Meter; oder durch

(H) . . . . . $PV = 1 + aP$ (7)

wie die Arbeiten Regnault's für die Zusammendrückbarkeit des Wasserstoffs bei hohem Druck ergeben haben. Est ist nun die Frage, wie gestalten sich die Zusammendrückbarkeitsverhältnisse der Luft bei geringem Druck, nach (N), was Siljeström behauptet, oder nach (H), wie ich und Kirpitscheff gefunden haben?

Siljeström verwandte bei seinen Versuchen zwei Metallbehälter A und B, vom Volum V und V', welche durch eine Röhre mit Hahn untereinander in Verbindung standen. Zunächst wird in A bei geschlossenem Hahn ein Luftquantum von der Elasticität E abgesperrt, während aus B die Luft ausgepumpt wird (8). Alsdann wird der Hahn geöffnet und die Elasticität E' der Luft bestimmt, die nun das Volum $V + V'$ einnimmt. Wenn das Mariotte'sche Gesetz stichhaltig ist, so müsste bei jeglichem Druck

$$VE = (V + V')E'$$

und desshalb constant

$$\frac{E}{E'} = \frac{V + V'}{V} \text{ sein;}$$

bei Abweichungen aber vom Mariotte'schen Gesetz wird das Verhältnis $\frac{E}{E'}$ grösser oder kleiner als die Constante $\frac{V + V'}{V}$ werden.

Digitized by Google

Der von Siljeström für $\frac{V+V'}{V}$ factisch gefundene Werth ist = 1.4686, und die von ihm für das Verhältniss $\frac{E}{E'}$ (9) bei höherem Druck erhaltenen Werthe sind für Luft = 1.4721, für Sauerstoff 1.4726, für Kohlensäure 1.4695, für Wasserstoff 1,4725, d. h. für alle untersuchten Gase ist der Werth $\frac{E}{E'}$ grösser als $\frac{V+V'}{V}$. Daraus wäre zuschliessen, dass die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz in der Formel (H) und nicht in (N) ihren Ausdruck. In der That folgt auss (H), dass:

$$EV : E'(V+V') = 1 + aE : 1 + aE' \text{ ist;}$$

bestimmt man hieraus $\frac{E}{E'}$ mit Vernachlässigung der Grössen 2. Ordnung (nach a, welche selbst sehr klein ist), so hat man

$$\frac{E}{E'} = \frac{V+V'}{V}\left[1 + aE\left(\frac{V'}{V+V'}\right)\right] \quad . \; . \; . \quad \text{I.}$$

Da die Grösse $\frac{V'}{V+V'} > 0$, so folgt aus (H), dass alsdann $\frac{E}{E'}$ grösser als $\frac{V+V'}{V}$ sein wird, was mit Siljeström's Angaben auch übereinstimmt, und somit ist der Ausdruck (H) hier anwendbar. Der Verfasser ist jedoch geneigt anzunehmen (S. 580, Z. 4), dass der von ihm angeführte Werth für $\frac{V+V'}{V}$ unrichtig sei, und zwar grösser sein müsse als 1.4721, und dass daher durch directen Vergleich der beobachteten Grössen $\frac{V+V'}{V}$ und $\frac{E}{E'}$ keinerlei Schlussfolgerungen gezogen werden dürfen, sondern nur die bei variirendem Druck für $\frac{E}{E'}$ erhaltenen Werthe zu vergleichen wären. Hierauf bezüglich hat Siljeström für Luft (sowohl als auch für andere Gase) im Mittel von 16 Beobachtungsreihen gefunden, dass bei abnehmendem Druck die Werthe $\frac{E}{E'}$ einer successiven Verminderung unterliegen (S. 579, § 13). Diese Schlussfolgerung ist jedoch bei Weitem keine allgemein gültige, was sogleich in die Augen fällt, wenn man für Luft die Werthe e und f (S. 577 und 587, bei E von 37^{mm} bis 18^{mm}, $\frac{E}{E'}$ = 1.4612 bei E von 18^{mm} bis 7^{mm} = 1.4651) und für Sauerstoff, (nach Maassgabe der Abnahme des Druckes im Mittel: $\frac{E}{E'}$ = 1.4726; 1.4702; 1.4715 und 1.4671), Kohlensäure (1.4695; 1.4711; 1.4701; 1.4711) und Wasserstoff (1.4725; 1.4730; 1.4726; 1.4689) alle

Digitized by Google

für $\frac{E}{E'}$ erhaltenen mittleren Werthe untereinander vergleicht. Selbst wenn man mit Siljeström annimmt [1]), dass bei Abnahme von E die Werthe $\frac{E}{E'}$ immer kleiner werden, so wird hiermit nur unsere Formel (H) bestätigt und Siljeströms Aufstellung (N) widerlegt. In der That ergiebt die Formel I, welche auf der Zugrundelegung von (H) basirt, dass

$$\frac{E}{E'} = \frac{V+V'}{V} + a\,\frac{V'}{V}\,E$$

d. h. dass mit dem Kleinerwerden von E die Werthe $\frac{E}{E'}$ abnehmen, während wenn (N) maassgebend wäre, diese Werthe bei steigender Verdünnung grösser werden müssten.

Werden in die von Siljeström gefundenen Zahlenwerthe für Luft alle nöthigen Correctionen eingeführt, mit Berücksichtigung der annähernd wahrscheinlichen Beobachtungsfehler, so erhält man (10) folgende mittlere Werthe für PV, wenn derselbe für 760^{mm} gleich 1000 gesetzt wird:

Druck	Mittelwerthe für PV aus 32 Beobachtungsreihen v. Siljeström	Wahrscheinliche Fehler in PV.
760^{mm}	1000	—
gegen 450 -	997	± 0.1
200 -	992	± 0.4
100 -	991	± 1.0
45 -	990	± 2.6
25 -	996	± 5.0
15 -	898 (11)	± 10.0.

Man sieht, dass die Grösse der wahrscheinlichen Beobachtungsfehler in den Angaben Siljeström's denselben für die Entscheidung der Frage über die Zusammendrückbarkeit der Luft überhaupt nur einen geringen Werth beizulegen gestattet. Die von ihm für 760 bis 100^{mm} erhaltenen Data, die noch am meisten auf Genauigkeit Anspruch machen können, sprechen aber gerade gegen die Folgerungen Siljeström's und zu Gunsten der Formel (H), bestätigen also das, was ich und Kirpitscheff gefunden haben.

Mithin erlauben 1) die Versuche Siljeström's bei ihrer Unzulänglichkeit, keinerlei Schlüsse zu ziehen in Betreff der Zusammendrückbarkeit der Luft bei geringem Druck (unter 25^{mm}) und müssen

[1]) Er nimmt an, dass überhaupt $\frac{E}{E'}$ kleiner ist als $\frac{V+V'}{V}$ und kleiner wird, wenn E abnimmt; darin liegt eben ein directer logischer Fehlgriff, wenn Ersteres richtig ist; so kann das Letztere nicht statthaben und umgekehrt, was auch aus Formel I ersichtlich ist.

Digitized by Google

alle vom Verfasser in §§ 14, 15 und 17 der bezüglich gemachten Aufstellungen jeder thatsächlichen Grundlage entbehren.

2) Die richtige Schätzung der gesammten von Siljeström für Spannungen von 760^{mm} bis 100^{mm} gewonnenen Data bestätigt die von mir und Kirpitscheff gegebene Aufstellung (H) und widerlegt direct die vom Verfasser gemachte Annahme entsprechend der Formel (N) und

3) Die Untersuchungsmethode Siljeström's für geringe Spannungen, die sich nur wenig von Regnault's Beobachtungsweise für hohe Tensionen unterscheidet, (Volum und Masse der Gase variiren bei beiden innerhalb einer Beobachtungsreihe) schliesst die erhebliche Mangelhaftigkeit in sich ein, dass in einer gegebenen Beobachtung immer die Fehler aller vorhergehenden mit inbegriffen sind, wesshalb der mögliche Beobachtungsfehler, von der Ausgangsbeobachtung an unverhältnissmässig rasch wächst.

Ich halte schliesslich für nothwendig zu bemerken, dass die Versuche mit andern Gasen als Luft und bei andern Druckverhältnissen als 0.5^{mm} bis 650^{mm} von mir nnd Hrn. Kirpitscheff fortgesetzt werden, und wir haben ebenfalls eine Reihe von Beobachtungen begonnen, um die Ausdehnung der Gase durch die Wärme bei verschiedenen Spannungen zn bestimmen und so die Lösung der Frage über die Elasticität der Gase in vollständiger Weise zu erreichen.

1) Siehe Journal der russ. chem Gesellsch. 1874 I, S. 124 und II, S. 72; Correspondenz von Kuhlberg in diesen Berichten VII, S. 486. Correspondenz von Louginin im *Bullet. de la Société chim. de Paris 1874.*

2) Artillerie-Journal 1872, August (russ); Journal der russ. chem. Gesellsch. 1872, S. 809 [1]). Eine detaillirte Entwickelung der von mir bei meinen Arbeiten über die Zusammendrückbarkeit der Gase zu Grunde gelegten Principien findet sich in meinem demnächt über diesen Gegenstand erscheinenden Bericht Cap. I und II.

3) Siljeström selbst weist in seiner Abhandlung wiederholt auf diesen Umstand hin. Sein Manometer hatte einen zu geringen Durchmesser (4.8^{mm}), das Barometer war nicht selbständig controlirt und enthielt unreines Quecksilber; die Messungen wurden ohne Kathetometer ausgeführt u. s. w.

4) So fehlen die Correctionen für die Temperatur der Luft ausserhalb des Bades, so wie auf die Zusammendrückbarkeit der Behälter bei wechsendem Druck.

5) Siljeström giebt selbst zu (S. 579), dass seine absoluten Zahlenwerthe keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit machen können, und dass für die Schlussfolgerung nur die Gasammtheit der

[1]) Siehe diese Ber. V, Corresp. von Richter.

Digitized by Google

erhaltenen Data zu berücksichtigen wäre, während die einzelnen Beobachtungsreihen keine Regelmässigkeit hieten.

6) Unter a ist im Allgemeinen die Function des Druckes zu verstehen. So lassen sich die Beobachtungen Regnault's von $P = 1$ Meter bis $P = 8$ Meter recht gut interpretiren, wenn man $a = 0.0015$ oder noch besser $a = 0.001965 - 0.0000982$ setzt.

7) Nach meinen und Kirpitscheff's Untersuchungen erweist sich, dass die Grösse a von 650^{mm} an bis 0.5^{mm} beständig und rasch wächst, sodass der Ausdruck nach den Graden, bei einer gewissen Genauigkeit der Beobachtungen, nur innerhalb sehr enger Grenzen Anwendung finden kann. Dies beweist unzweifelhaft, dass a eine Function des Druckes ist.

8) In Wirklichkeit war bei den Versuchen im Behälter B Luft von einer gewissen, geringen Elasticität $e = 1-2^{mm}$ zurückgeblieben, das Resultat ist jedoch auf diese Complication corrigirt. Das macht aber die Versuchsmethode Siljeström's für genaue Bestimmungen unbrauchbar, da es dabei erforderlich ist die Abhängigkeit der Grösse PV von E bei geringen Spannungen vorher zu bestimmen, was eben am schwierigsten zu erreichen ist.

9) Ich glaube annehmen zu dürfen, dass das Irrthümliche in den Schlussfolgerungen Siljeström's von dem einfachen Fehler herrührt, dass er überall das gefundene (und corrigirte) Verhältniss $\frac{E'}{E}$ durch $\frac{V+V'}{V}$ ausdrückt und somit möglicher Weise das Verhältniss der Volume mit dem der Spannungen verwechselt. Anders scheint es mir unmöglich sich die Folgerungen des Verfassers zu erklären.

10) Als Beispiel führe ich die Berechnungen der 16. (der letzten) Beobachtungsreihe für Luft bei höheren Spannungen an. Wird PV bei $777.7^{mm} = 10000$ zersetzt, so erhält man nach den Angaben auf Seite 481 und 482, bei 529.2^{mm} $PV = 9969$, bei 360.2^{mm} $PV = 9941$, bei 245.5^{mm} $PV = 9920$ u. s. w.

11) Diese Zahlenwerthe sind unmittelbar aus dem Milttel der Angaben Siljeström's auf Seite 577 und 578 zu erhalten, indem $PV : PoVo = \frac{V+V'}{V} \cdot \frac{E'}{E} : 1000$. Die Mittelwerthe $\frac{E}{E'}$ sind gegeben, die Grösse $\frac{V+V'}{V}$ aber ist constant.

St. Petersburg, August 1874.

Digitized by Google

391. Ed. Schaer: Bemerkungen über den Einfluss der Alkaloide auf gewisse Eigenschaften des Hämoglobins.

(Eingegangen am 25. Septbr.; verl. in der Sitzung von Herrn Liebemann.)

Im 3. und 4. Heft (1874) von Rossbach's „pharmakologischen Untersuchungen," die in sehr anerkennenswerther Weise den weiteren Ausbau einer rationellen Grundlage für Pathologie und Therapie anstreben, findet sich u. A. eine interessante Abhandlung (vom Herausgeber der Zeitschrift) über die Einwirkung verschiedener Alkaloide auf die wichtigsten Eiweissstoffe des lebenden Organismus. Es sei mir gestattet, aus dieser Arbeit eine Anzahl der bedeutsamsten Sätze zu citiren, um daran anknüpfend einige darauf bezügliche Versuche mitzutheilen.

So findet sich (S. 147): „Chinin hemmt die Ozonübertragung durch Hämoglobin (Binz, M. Müller)" und weiter: „Sowohl die Oxydation des Blutes mit dem atmosphärischen Sauerstoff, als auch die Bildung und Ausscheidung von Kohlensäure wird durch viele Alkaloide gehemmt (Harley)."

Es folgt (S. 160) eine Erklärung der „Ozonübertragung" an der Hand der Schönbein'schen Untersuchungen und im Anschlusse daran die Aufstellung folgender Sätze:

1) „Oxy- wie Kohlenoxydhämoglobin (Hämoglobin überhaupt) verwandeln den gewöhnlichen Sauerstoff und das „Antozon" in Ozon."
2) „Oxyhämoglobin entzieht ozonhaltigen Körpern das Ozon."
3) „Oxyhämoglobin enthält auch selbst Ozon."

Auf das Hauptthema zurückkommend, lesen wir sodann den von Rossbach geleisteten wichtigen Nachweis, dass die Alkaloide die durch den Blutfarbstoff bewirkte Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch ihre Gegenwart nicht verhindern, sondern eher verstärken, eine Thatsache, die sich auch nach meinen Versuchen als durchaus richtig erwies.

Es wird also, da die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Hämoglobin auch bei Anwesenheit von Alkaloiden ungeschwächt erfolgt, und andererseits diese Katalyse, der Schönbein'schen Erklärung zufolge, auf einer Ueberführung des zweiten Sauerstoffatomes des Superoxyds in Ozon beruht, nach Rossbach „die ozonbildende Kraft des Hämoglobins im Blute durch die Alkaloide nicht geschwächt."

Diese mit der ersten oben citirten These in scheinbarem Widerspruch stehende Thatsache wird (S. 161) in folgender Weise interpretirt:

„Beide Beobachtungen, diejenige, dass die Alkaloide die Ozonreactionen im Blute schwächen (Binz), wie die,

Digitized by Google

dass die Alkaloide die ozonbildende Kraft [1]) des Blutes nicht abschwächen (Rossbach), lassen sich nur durch die Annahme mit einander vereinigen, dass die Blutkörperchen, d. h. das Hämoglobin, das aus den Antozoniden oder dem gewöhnlichen Sauerstoff erzeugte Ozon nur fester an sich binden und auf diese Weise weniger leicht an die Ozon-Reagentien abgeben."

Noch deutlicher findet sich diese Erklärung S. 162 wiedergegeben: „Die Alkaloide berauben das Hämoglobin nicht seiner Fähigkeit, Ozon zu bilden und zu tragen; allein sie binden dasselbe fester an das Hämoglobin. Es liegt nahe, anzunehmen, dass auch diese letzte Veränderung durch eine Verbindung des Alkaloids mit dem eiweissartigen Hämoglobin bedingt ist."

Im weiteren Verlaufe der Abhandlung werden Untersuchungen über das Verhalten der Albuminarten zu Ozon bei Einwirkung von Alkaloiden mitgetheilt und endlich die Hauptergebnisse (S. 166) noch in nachfolgende Hauptpunkte zusammengefasst:

1) „Die in gelöstem Zustande in den Körpergeweben und im Protoplasma vorhandenen Albuminate werden durch die Alkaloide in bestimmter Weise beeinflusst und verändert. Schon bei einer Temperatur von 30—40° verlieren sie ihre Affinität zu Ozon."
2) „Die Alkaloide, indem sie die Eigenschaft des Hämoglobins als Ozonerzeuger und -Träger nicht verändern, binden nur das Ozon fester an das Hämoglobin und lassen es nicht so leicht an andere Körper übertreten."
3) „Die Herabsetzung der Oxydationsfähigkeit des Protoplasmas durch die Alkaloide ist durch zwei Momente bedingt, 1) durch die beschriebene Veränderung der Albuminate (Alkaloid-Albuminate) und 2) durch die festere Bindung des Ozons im Hämoglobin."

Indem ich obige Sätze mit der Bemerkung wiedergebe, dass dieselben keineswegs aus dem Zusammenhange gerissen, sondern in der Originalarbeit selbst meist in fetter Schrift gedruckt sind und somit als wichtige Hauptsätze gelten dürfen, enthalte ich mich hier jeder weiteren Erörterung, obwohl ich mich, sowohl in der Auffassung mehrerer Schönbein'schen Untersuchungen und Ansichten, als auch hinsichtlich der beispielsweise S. 160 neu aufgestellten theoretischen Folgerungen nicht durchweg vollkommen einverstanden erklären kann. Es scheint mir aber auf einem Gebiete, in welchem es noch an so vielen fundamentalen Thatsachen und Erklärungen gebricht, weil so viele

[1]) Resp. das katalytische Vermögen gegenüber H_2O_2.

Digitized by Google

Punkte sich genauer experimenteller Bearbeitung hartnäckig entziehen, jene Kritik, die nur allzuleicht zu entfremdender Polemik führt, weit weniger berechtigt, als vielmehr redliche Verständigung über das bereits vorliegende Material und beharrliches Weiterforschen, bei welchem divergirende Anschauungen Einzelner nur fördernd sein können.

Durch frühere Beschäftigung mit der Ozonfrage auf physiologischem Gebiete[1]) zu specieller Beachtung der eben berührten Arbeit veranlasst, warf sich mir nach Constatirung des oben citirten Factums, dass die Alkaloide die katalysirende Wirkung des Blutfarbstoffs keineswegs aufheben, die wichtige Frage auf, ob die von Rossbach versuchte Erklärung des Widerspruchs, dass einestheils das katalytische Vermögen des Hämoglobins durch Alkaloide nicht sistirt, sondern eher erhöht, anderntheils die „ozonübertragende" Eigenschaft unter gleichen Umständen aufgehoben wird, — wirklich nothwendig, mit anderen Worten, ob die Verhinderung der „Ozonübertragung" durch Hämoglobin bei Gegenwart von Alkaloiden überhaupt feststehende Thatsache sei. Und zwar erschienen Controllversuche in dieser Richtung um so mehr geboten, als der Verfasser der Abhandlung nicht speciell erwähnt, dass er sich durch eigene Versuche von der Richtigkeit des letzteren, durch frühere Forscher mitgetheilten Verhaltens des Blutfarbstoffs überzeugt habe.

Es wurde daher mit 2 Alkaloiden, Chininhydrochlorat und Strychninacetat, eine Versuchsreihe in der Weise angestellt, dass die Alkaloide je nach der Natur der Reaction bald in wässriger, bald in alkoholischer Lösung zur Anwendung kamen und dass nach beendigter Reaction der Alkaloidgehalt der Flüssigkeit annähernd entweder 5 oder 1, auch wohl $\frac{1}{10}$ pCt. betrug. Als passendste Versuche der Ozonübertragung wurden die Bläuung der Jodkaliumstärkelösung, die Bläuung der alkoholischen Guajakharztinctur und die Entfärbung der alkoholisch wässerigen Cyaninlösung („Cyaninwasser" Schönbein's) sowohl durch neutrales verdünntes Wasserstoffsuperoxyd als durch besonnte Kohlenwasserstoffe (Coniferenöle)[2]) gewählt, wobei nach Schönbein's Annahme das „Antozon" des Wasserstoffsuperoxyds oder aber der in den oxydirten Oelen in Form eines „Antozonids" enthaltene active Sauerstoff durch den Einfluss der „Ozonüberträger" so modificirt wird, dass er dieselben Oxydationserscheinungen zeigt, welche das dritte Sauerstoffatom im freien Ozonmolekül characterisiren.

Es ergab sich aus allen so angestellten Versuchen in ganz übereinstimmender Weise, dass weder die eine noch die andere der angeführten Reactionen, bei denen reines Hämoglobin als „Ozonüber-

[1]) s. „Beiträge zur Chemie des Blutes und der Fermente." Zeitschrift f. Biologie VI, 467 u. f.

[2]) Vergl. diese Berichte VI, 406: „Zur Frage über das Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen."

Digitized by Google

träger" verwendet wird, durch die Gegenwart von Alkaloiden, resp. von Chinin und Strychnin, verhindert wird, sondern dass im Gegentheil fast stets eine auffallende Beschleunigung der Ozonübertragung, die beim Blutfarbstoffe oft erst nach einigen Minuten eintritt, stattfindet, so dass beispielsweise ein Gemisch von Guajaktinctur, verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und Hämoglobinlösung nach vorherigem Zusatze des Chininsalzes zur intensivsten, undurchsichtigen Bläuung nur etwa halb so viel Zeit erfordert, als wenn die Reaction in gewöhnlicher Weise angestellt wird. Es möge, hieran anschliessend, noch erwähnt werden, dass auch bei eingetrocknetem defibrinirtem Blute, welches mit Wasser angerieben, wie schon C. F. Schönbein nachgewiesen hat, bekanntlich noch energischer als frischer Blutfarbstoff „ozonübertragend" wirkt, durchaus analoge Verhältnisse hinsichtlich der Alkaloid-Wirkung obwalten.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen geht demnach wenigstens das Eine hervor, dass einmal die „Ozonübertragung" beim Hämoglobin durch die Gegenwart der Alkaloide, unter normalen Reactionsbedingungen, nicht geschwächt wird, und zweitens lässt sich noch folgern, dass hierbei, wenn in der That, was ich aber für sehr fraglich halte, bei dem Phänomen der Ozonübertragung das „zu übertragende, als Ozon wirkende" Sauerstoffatom in vorübergehende lockere Verbindung mit dem Blutfarbstoff (oder andere organische Ozonüberträger) tritt, diese Verbindung, — wenn Alkaloide bei der Reaction mitwirken, — nicht fester, sondern weit eher lockerer wird, so dass die Wiederabgabe des ozonisirten Sauerstoffs an ozonbegierige Substanzen erleichtert, mithin die Ozonreaction intensiver erscheint.

Wie mich daher bedünken will, sind alle Schlüsse, die man in Betreff der physiologischen Wirkungen des Chinins und anderer Alkaloide von der „Aufhebung der „„ozonübertragenden Wirkung"" oder des „„Ozonisirungsvermögens"" des Hämoglobins durch Alkaloide" abzuleiten geneigt ist und wohl schon abgeleitet hat, mit ausserordentlicher Vorsicht aufzunehmen, und wird eine rationelle Deutung der Chininwirkungen, beziehungsweise der „thermometrisch nachweisbaren Herabsetzung der Oxydationsvorgänge im Organismus" nebenbei wohl noch von anderweitigen Gesichtspunkten aus versucht werden müssen. —

Zürich, Septbr. 1874.

Digitized by Google

392. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I.

(Eingegangen am 28. September.)

Untersuchungen über die Amidosulfosäuren, welche theils schon in der Ausführung begriffen sind, theils noch beabsichtigt werden, machten mir die Auffindung einer neuen Methode zur Darstellung dieser Verbindungen wünschenswerth. Die bisher vorzugsweise angewandten bestehen bekanntlich darin, dass man eine Nitrosulfosäure mit reducirenden Mitteln (Schwefelammonium) behandelt, oder eine Amidobase mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Diese letztere leidet an dem Uebelstande, dass häufig sehr schwer das Ende der Reaction erkannt werden kann, und eine Sicherheit in der Ausführung in der Regel mit Verlust an dem kostbaren Material erkauft werden muss.

Die Beobachtungen von Pratesi [1]) und E. Kopp [2]), dass beim Erhitzen des phenolsulfosauren Anilins Sulfanilsäure entstehe, führten mich zu einem Verfahren, welches unter Umständen mit Vortheil angewandt werden kann. Zunächst liess ich die Versuche Kopp's wiederholen und gelangte zu denselben Resultaten — woran auch garnicht gezweifelt worden war — aber auch zur Erkenntniss, dass zur Darstellung grösserer Mengen der Amidosulfosäuren dieses Verfahren nicht bequem genug ist. Statt des phenolsulfosauren Anilins wandte ich jetzt äthylschwefelsaures Anilin an und fand, dass dieses beim Erhitzen sich sehr leicht unter Bildung von Sulfanilsäure zersetzt:

$$(C_6H_5NH_2)(C_2H_5)\left\{\begin{matrix}SO_2\\ \\ \end{matrix}\right\}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}NH_2\\ SO_3H\end{matrix}\right. + C_2H_6O.$$

Nach folgender Vorschrift wird zur Darstellung der Amidosäuren verfahren: man mischt rasch gleiche Volumen Weingeist und concentrirte Schwefelsäure, verdünnt nach etwa 1 Stunde mit Wasser und sättigt mit Kalkhydrat. Das Filtrat wird im Wasserbade concentrirt und in dieser Form verwandt. Die zum Versuch bestimmte Amidobase wird in das oxalsaure Salz übergeführt, und eine heisse wässrige Lösung desselben so lange mit der Auflösung des äthylschwefelsauren Calciums vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Krystallisation oder auch gleich zur Trockne verdunstet, und die Krystalle oder der Rückstand in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Anfangs steigert man die Temperatur langsam um das Ueberschäumen, von entweichendem Weingeist oder

[1]) Diese Berichte III, S. 970.
[2]) Diese Berichte III, S. 978.

Digitized by Google

auch noch anhängendem Wasser herrührend, zu verhüten, zuletzt kann in der Regel eine Erhöhung der Temperatur auf 200° eintreten, bei welcher die meisten Amidosulfosäuren sich noch nicht zersetzen. Der Rückstand im Kolben wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. — Obgleich bei dieser Methode auch Nebenprodukte auftreten, so findet dies doch in weit geringerer Menge, als beim Erhitzen der Base mit concentrirter Schwefelsäure statt, namentlich wenn man das krystallisirte äthylschwefelsaure Salz zur Zersetzung nimmt. Sie ist schon benutzt worden zur Darstellung der Sulfanilsäure, der Methylanilinsulfosäure, der Orthotoluidinsulfosäure und der Paratoluidinmetasulfosäure.

Es war meine Absicht über die Resultate, welche bei der Bearbeitung der Amidosulfosäuren des Benzols hier im Laboratorium gewonnen sind, erst nach Abschluss der Untersuchungen zu berichten, um jedoch den Conflict mit andern Chemikern zu vermeiden, sehe ich mich genöthigt, schon jetzt Einiges zu veröffentlichen.

Methylanilinsulfosäure, von Mundelius untersucht. — Aethylschwefelsaures Methylanilin wurde mehrere Stunden in einem Oelbade auf 210° erhitzt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, und die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Glänzende weisse Blättchen, die leicht verwittern und in Weingeist und Aether unlöslich sind. Ihre Zusammensetzung ist:

$$C_7 H_8 N SO_3 H, H_2 O.$$

Bei 100° verloren sie 7.6 pCt. Wasser, die Rechnung verlangt 8.7 pCt.; beim Trocknen war wahrscheinlich schon etwas Wasser entwichen.

Bei der Neutralisation mit $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge verbrauchten sie 11.7 pCt. Na, die Rechnung verlangt 11.1 pCt. Na, die wasserfreien Krystalle lieferten 17.2 pCt. S, berechnet 17.1 pCt. S.

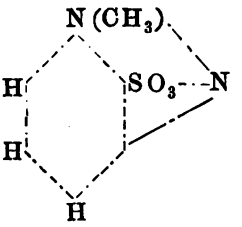
Bariumsalz $(C_7 H_8 NSO_3)_2 Ba$, $3\frac{1}{2} H_2 O$. Glänzende kleine Säulen; bei 110° 10.9 pCt. Wasser verlierend, berechnet 11.0 pCt. Wasserfrei lieferten sie 27.0 pCt. Ba, berechnet 26.8 pCt. Ba.

Calciumsalz $(C_7 H_8 NSO_3)_2 Ca$, $4 H_2 O$. Kleine glänzende Blättchen; bei 100° 14.7 pCt. Wasser verlierend, berechnet 14.8 pCt. Wasserfrei lieferten sie 9.4 pCt. Ca, berechnet 9.7 pCt. Ca.

Bleisalz. Schwach gelblich gefärbte Blättchen, die 8 Mol. Krystallwasser enthalten.

Von besonderem Interesse erschien die Darstellung der Diazoverbindung, welcher wahrscheinlich die Formel

Digitized by Google



gegeben werden muss. Sie bildet sich beim Einleiten salpetriger Säure in eine mit Eis gekühlte wässrige Lösung der Methylanilinsulfosäure und scheidet sich amorph ab, aber die Ausbeute ist wegen der leichten Zersetzbarkeit mit Wasser wenig befriedigend. Besser ist das Resultat, wenn die fein zerriebene Säure in Alkohol suspendirt wird; nach einiger Zeit ist eine klare Lösung entstanden, die bei weiterem Einleiten der salpetrigen Säure die Diazoverbindung als gelblich weisse amorphe Masse absetzt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser und Bromwasserstoffsäure, aber nicht mit absolutem Alkohol, auch nicht wenn dessen Siedepunkt durch den Ueberdruck einer 300 Mm. hohen Quecksilbersäule erhöht wird. Eine durch Kochen mit Wasser ausgeführte volumetrische Stickstoffbestimmung lieferte 14.9 pCt. N, die Rechnung verlangt 14.1 pCt. N.

Dieses sind die bis jetzt bei Untersuchung der Methylanilinsulfosäure gewonnenen Resultate, eine Fortsetzung derselben war für das Wintersemester beabsichtigt.

Im letzten Hefte dieser Berichte S. 1238 veröffentlicht George A. Smyth einige Beobachtungen über denselben Gegenstand, die aber von den oben mitgetheilten wesentlich abweichen. Smyth erhielt die Säure auf anderem Wege, nämlich durch Erhitzen des Methylanilins mit Schwefelsäure; dabei entsteht vielleicht eine isomere Verbindung. Derselbe Versuch war hier schon in kleinem Maassstabe ausgeführt und eine Säure erhalten worden, welche äusserlich vollkommen der oben beschriebenen glich und deshalb nicht genauer untersucht wurde.

Amidosulfobenzolsäure, von Berndsen und mir untersucht. — Die 3 nach der Benzolkern-Theorie möglichen isomeren Säuren haben wir dargestellt und sind mit ihrer Untersuchung auch schon ziemlich weit vorgeschritten. Ich werde mich aber jetzt darauf beschränken, nur Weniges, mir besonders wichtig Erscheinendes, mitzutheilen.

1. Die Sulfanilsäure — rhombische Tafeln — ist die eine, schon längst bekannte, und gut untersuchte Modification. Ausser durch Erhitzen des Anilins mit Schwefelsäure oder des äthylschwefelsauren Anilins entsteht sie auch bei Reduction einer Nitrosulfobenzolsäure mit Schwefelammonium.

Digitized by Google

2. Die nadelförmige Amidosulfobenzolsäure — lange feine Nadeln — ist auch schon von mehreren Chemikern (Laurent, Schmitt, Rose) dargestellt, aber nicht eingehender untersucht. Sie entsteht bei Reduction einer Nitrosulfobenzolsäure.

3. Die rhomboëdrische Amidosulfobenzolsäure — solide scheinbar rhomboëdrische Krystalle — scheint bisher noch nicht beobachtet zu sein. Auch sie ist durch Reduction aus einer Nitrosulfobenzolsäure gewonnen.

Die Entstehung der 3 Säuren aus der Nitrosulfobenzolsäure, welche entweder beim Nitriren der Sulfobenzolsäure oder bei Behandlung des Nitrobenzols mit Schwefelsäure sich bildet, setzt voraus, dass diese auch ein Gemenge von 3 isomeren Säuren ist. Eine vollständige Trennung der 3 Nitrosäuren durch fractionirte Krystallisation ihrer Salze ist nicht gelungen, doch hoffen wir mit Hülfe der Amide zum Ziele zu gelangen.

Von grösstem Interesse schien es uns für die Amidosäuren, die relative Stellung der Gruppen NH_2 und SO_3H im Benzolkern zu ermitteln und gingen dabei aus von den Diazoverbindungen, die wir mit Bromwasserstoffsäure in die Bromsulfobenzolsäuren überführten.

1. Bromsulfobenzolsäure aus Sulfanilsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in kleinen Warzen ohne Krystallwasser. Das Chlorür setzt sich aus Aether in Prismen ab, die bei 69° schmelzen. Das Amid schmilzt bei 156°.

2. Bromsulfobenzolsäure aus nadelförmiger Amidosulfobenzolsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in Warzen mit 2 Mol. Krystallwasser. Das Chlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das Amid schmilzt bei 149°.

3. Bromsulfobenzolsäure aus rhomboëdrischer Amidosulfobenzolsäure. Das Bariumsalz krystallisirt in Warzen mit 1 Mol. Krystallwasser. Das Chlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Das Amid schmilzt bei 180°.

Diese Daten lassen über die Verschiedenheit der 3 Bromsulfobenzolsäuren keinen Zweifel, und wir hofften durch Schmelzen mit Kalihydrat aus ihnen Resorcin, Brenzcatechin und Hydrochinon zu gewinnen und damit die Structur der Amidosäuren feststellen zu können. In der That erfolgt die Zersetzung mit Kalihydrat sehr leicht, aber das Schmelzprodukt ist bei allen 3 Säuren dasselbe, nämlich Resorcin.

Es wurde aus kochendem Benzol in langen weissen Nadeln, aus heissem Toluol in solideren vierseitigen Säulen gewonnen, schmolz bei 108°, schmeckte intensiv süss, färbte sich mit Eisenchlorid violett, gab mit essigsaurem Blei keinen Niederschlag, setzte in wässriger Lösung mit Bromwasser vermischt, lange feine Nadeln ab, die auf dem Filter zu einer verfilzten Masse eintrockneten und denselben oder

Digitized by Google

einen um 1 — 2° niedrigern Schmelzpunkt, als das Resorcin selbst besassen.

Dieses Resultat gestattete also keinen Rückschluss auf die Structur der Amidosulfosäuren, es lehrt aber auch zugleich, dass man bisher zu hohen Werth auf die Reaction des schmelzenden Kalihydrats behufs Ermittelung der Structur der aromatischen Verbindungen gelegt hat.

Um mehr Licht in diese Verhältnisse zu bringen, ist eine Untersuchung der Bromsulfobenzolsäuren unternommen, die aus den Amidosulfobenzolsäuren erhalten worden sind, die aber auch durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf Brombenzol dargestellt werden sollen, denn die Analogie macht es sehr wahrscheinlich, dass auch dabei isomerische Verbindungen entstehen.

Greifswald, den 26. September 1874.

II.

(Eingegangen den 30. September.)

In diesem Jahrgange der Berichte S. 552 habe ich Mittheilungen über eine Untersuchung der Orthoamidoparasulfotoluolsäure von Hrn. M. Hayduck gemacht, welche von ihm im Sommersemester vervollständigt worden ist.

Es ist dort angegeben, dass aus der Nitrodiazoverbindung beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure dieselbe Nitroorthokresolparasulfosäure entsteht, welche sich beim Kochen mit Wasser bildet. Die Diazoverbindung verhält sich ebenso; von rauchender Schwefelsäure wird sie in die Orthokresolparasulfosäure verwandelt, die schon früher aus ihr beim Kochen mit Wasser erhalten worden war, nur geht die Zersetzung viel glatter vor sich, und aus der resultirenden Kresolsulfosäure können die Salze in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Das Bariumsalz $(C_7H_6OHSO_3)_2Ba$, $1\frac{1}{2}H_2O$ und Kaliumsalz $C_7H_6OHSO_3K$, $\frac{1}{2}H_2O$ krystallisiren in schwach gelblich gefärbten, zu Warzen oder Büscheln vereinigten, mikroskopischen Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

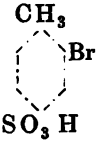
Aus der Orthobromparasulfotoluolsäure bildet sich beim Nitriren dieselbe Nitrobromsulfotoluolsäure, welche aus der Nitrodiazoverbindung beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure entstand.

Das Bariumsalz besass dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung; das Chlorür krystallisirt in weissen, mikroskopischen Nadeln und das Amid, $C_7H_5BrNO_2SO_2NH_2$ in langen Nadeln; diese beiden Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen.

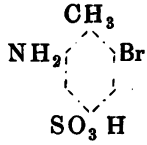
Digitized by Google

Die Nitrobromsulfotoluolsäure wird in ammoniakalischer Lösung von Schwefelwasserstoff zu Amidobromsulfotoluolsäure reducirt, welche nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, die aber mit Natriumamalgam entbromt, eine von allen bekannten Isomeren verschiedene Amidosulfotoluolsäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\SO_3H\\NH_2\end{cases}, H_2O$ liefert. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten, scharf ausgeprägten, in Wasser und Weingeist schwer löslichen Nadeln.

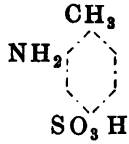
Da bei der Darstellung der Nitrosäure ausgegangen wurde von der Säure



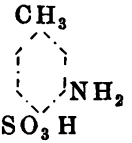
kann die Gruppe NO_2 nur die Stelle 3, 5 oder 6 besetzt haben. Wäre sie an Stelle 6 getreten, so käme der gebromten Amidosulfosäure die Structur



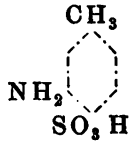
zu, und nach Entfernung des Broms wäre geblieben



also Orthoamidoparasulfotoluolsäure, aber mit dieser hat die neue Säure keine Aehnlichkeit. Die Nitro- resp. Amidogruppe muss also an Stelle 3 oder 5 stehen und daraus würde sich für die entbromte Amidosäure die Structur



oder



und die Benennung Metamidoparasulfotoluolsäure ableiten.

Die Diazoverbindung der Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure ist ein gelatinöser, aus sehr feinen Nadeln bestehender Niederschlag, welcher mit Wasser gekocht die Dibromorthokresolparasulfosäure liefert.

Das Bariumsalz $(C_7H_4Br_2OHSO_3)_2Ba, 8\frac{1}{2}H_2O$ und Ka-

Digitized by Google

liumsalz $C_7H_4Br_2OHSO_3K$, H_2O krystallisiren in bräunlich gefärbten Blättern.

Mit Bromwasserstoffsäure bildet diese Diazoverbindung Tribromparasulfotoluolsäure, deren Bariumsalz $(C_7H_4Br_3SO_3)_2Ba$, $1\frac{1}{2}H_2O$ aus in Wasser sehr schwer löslichen, weissen Warzen, und deren Kaliumsalz $C_7H_4Br_3SO_3K$ aus in Wasser leicht löslichen Nadeln besteht.

Das Chlorür ist ein zäher Syrup, das Amid ein röthliches, unkrystallinisches Pulver.

Die Nitrodiazoverbindung der Dibromorthoamidoparasulfotoluolsäure wird beim Eintragen letzterer in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure und Fällen mit Wasser als weisser Niederschlag erhalten. Mit Bromwasserstoffsäure erwärmt, entwickelt sie Brom und gleichzeitig entsteht dieselbe Tribromparasulfotoluolsäure, welche oben beschrieben wurde.

Greifswald, den 29. September 1874.

III.

(Eingegangen am 3. October.)

In der schönen von Hübner und Post[1]) über die Sulfosäuren des Ortho- und Parabromtoluols veröffentlichten Abhandlung, sind auch die Nitroverbindungen beschrieben, welche von diesen Säuren sich ableiten.

Zur Ermittelung der von der Nitrogruppe in ihnen besetzten Stelle sind von M. Schäfer Versuche ausgeführt, welche diese Aufgabe allerdings noch nicht lösen, aber doch einen Schritt weiterführen.

In Betreff der Darstellung der Nitrobromsulfotoluolsäuren verweise ich auf die citirte Abhandlung. Es wurde die grösste Sorgfalt angewandt, jede der drei Verbindungen vollkommen rein, d. h. frei von den beiden andern isomeren zu erhalten, und dieses erreicht durch sehr zeitraubendes Umkrystallisiren der Bariumsalze der Bromsulfotoluolsäuren, welche aus 2 Kilogr. Bromtoluol gewonnen worden waren. — Die Nitrobromsulfotoluolsäuren wurden mit Schwefelammonium in die Amidobromsulfotoluolsäuren verwandelt und einige Eigenschaften dieser studirt.

1. Amidoorthobrommetasulfotoluolsäure krystallisirt aus heissem Wasser in langen rhombischen Blättern, aus Weingeist in Warzen, löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in Weingeist.

Das Bariumsalz $(C_7H_5BrNH_2SO_3)_2Ba$, H_2O und das

[1]) Annalen der Chemie 169, S. 1.

Digitized by Google

Bleisalz $(C_7 H_5 Br NH_2 SO_3)_2 Pb$, $H_2 O$ krystallisiren in leicht löslichen Tafeln.

Die Diazoverbindung ist ein bräunlich gefärbtes, sehr leicht zersetzbares Pulver, das mit Wasser und auch mit Bromwasserstoffsäure die Orthobrommetasulfokresolsäure liefert.

Das Bariumsalz $(C_7 H_5 Br OH SO_3)_2 Ba$, $4\frac{1}{2} H_2 O$ und $3 H_2 O$ und das Bleisalz $(C_7 H_5 Br OH SO_3)_2 Pb$, $2 H_2 O$ krystallisiren gut.

Die mit Wasser übergossene Amidoorthobrommetasulfotoluolsäure wird von Brom in Schwefelsäure und Tribromtoluidin (Schmelzpunkt 82°) zerlegt.

2. Amidoparabrommetasulfotoluolsäure besteht aus schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslichen Nadeln.

Das Bariumsalz $(C_7 H_5 Br NH_2 SO_3)_2 Ba$, $4 H_2 O$ bildet kleine weisse Warzen.

Die Diazoverbindung setzt sich in kurzen, dicken, roth gefärbten Prismen ab und zersetzt sich sehr leicht. Die daraus durch Kochen mit Wasser gewonnene Parabrommetasulfokresolsäure giebt ein leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Bariumsalz $(C_7 H_5 Br OH SO_3)_2 Ba$, $H_2 O$.

3. Amidoparabromorthosulfotoluolsäure. Scharf ausgeprägte kleine Prismen, schwer in Wasser, leichter in Weingeist löslich.

Das Natriumsalz $C_7 H_5 Br NH_2 SO_3 Na$, $2 H_2 O$ und das Bariumsalz $(C_7 H_5 Br NH_2 SO_3)_2 Ba$, $2 H_2 O$ schiessen in kleinen, leicht löslichen Krystallen an.

Die Diazoverbindung bildet blassrothe, mikroskopische Krystalle.

Die Parabromorthosulfokresolsäure, in welche die Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser verwandelt wird, giebt ein Bariumsalz $(C_7 H_5 Br OH SO_3)_2 Ba$, $3 H_2 O$, das in langen leicht löslichen Nadeln anschiesst.

Die Dibromorthosulfotoluolsäure, aus der Diazoverbindung durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure dargestellt, ist ein nicht krystallisirender Syrup.

Ihr Natriumsalz $C_7 H_5 Br_2 SO_3 Na$, $2 H_2 O$ krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, ihr Bariumsalz $(C_7 H_5 Br_2 SO_3)_2 Ba$, $2\frac{1}{2} H_2 O$ ist sehr schwer löslich.

Auch diese Amidosäure wird von Wasser und Brom in Schwefelsäure und Tribromtoluidin (Schmelzpunkt 72°) zerlegt.

Das Material reichte nur hin, die aufgezählten Verbindungen darzustellen. Einer folgenden Untersuchung bleibt es vorbehalten, mittelst Natriumamalgam die Amidobromsulfotoluolsäuren in Amidosulfotoluolsäuren überzuführen, deren Structur festzustellen voraussichtlich gelingen wird, da diese Gruppe von Säuren schon ziemlich genau bekannt ist.

Greifswald, den 2. October 1874.

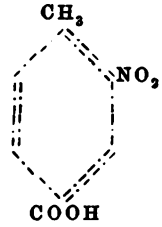
Digitized by Google

393. F. Fittica: Ueber isomere Nitrotoluylsäuren, Azotoluylsäuren und eine zweite Cymolsulfosäure.

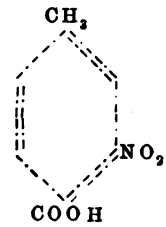
(Eingegangen am 3. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von Mononitrotoluylsäuren, welche gebildet werden durch Oxydation eines nitrirten Cymols, das Methyl und Propyl in 1 : 4 Stellung enthält, sind der Theorie nach 2 isomere denkbar, nämlich:

(I)



und (II)



Es ist nun längst eine Mononitrotoluylsäure bekannt, welcher z. B. die Structurformel (I) zukommen müsste. Dieselbe entsteht bei der Oxydation des Cymols mit rother Salpetersäure. Ihre bekannten Eigenschaften sind: Leichtlöslichkeit in Alkohol und heissem Wasser, aus welchem letzteren sie in gelblichen, bei 190° schmelzenden Nadeln crystallisirt (α-Nitrotoluylsäure).

Eine zweite Säure, welche die Constitution (II) besitzen müsste, ist von Landolph [1]) unlängst durch Oxydation des α-Nitrocymols erhalten worden. Dieselbe löst sich in etwa 500 Theilen heissen Wassers, in Alkohol ziemlich schwer (die in den Annalen, Bd. 172, S. 317 angeführte Beschreibung ist hiernach zu berichtigen) und krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in feinen weissen Nadeln, welche, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt werden können (β-Nitrotoluylsäure).

Es ist nun ein festes β-Nitrocymol bekannt, welches ich kürzlich aus verschiedenen Cymolen dargestellt habe. [2]) Obigen Betrachtungen zufolge könnte dessen Constitution nur der Formel (I) entsprechen, wenn das α-Nitrocymol der Formel (II) entspricht; damit wäre zugleich gesagt, dass bei der Oxydation des β-Nitrocymols gewöhnliche α-Nitrotoluylsäure gebildet werden müsste.

Das Letztere ist nun thatsächlich nicht der Fall, wie bereits an einer anderen Stelle erwähnt wurde. [3]) Das β-Nitrocymol geht bei der Oxydation vielmehr in eine neue Säure über, die ich γ-Nitrotoluylsäure nenne und die der Landolph'schen Säure sehr ähnlich ist. Ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Substanzen ist der, dass die γ-Säure sowohl in heissem als in kaltem Wasser unlöslich ist, während die β-Säure von heissem Wasser, wie erwähnt, merklich ge-

[1]) Diese Berichte VI, S. 937.
[2]) Annalen Bd. 172, S. 314.
[3]) Annalen Bd. 172, S. 317.

Digitized by Google

löst wird. Beide Säuren aber sublimiren, ohne vorher zu schmelzen und beide sind in Aether unlöslich.

Ich erinnere hier daran, dass wir durch die Arbeiten von Gräbe [1]), Hübner und Petermann [2]) und die Speculationen von Ladenburg [3]) genöthigt sind, die absolute Stellung von Hydroxyl und Carboxyl in der Paraoxybenzoesäure wie 1 : 4 und somit eine gleiche Stellung für die Carboxylgruppen in der Terephtalsäure anzunehmen. Da nun durch Oxydation des Propyls im Cymol (tere)-Toluylsäure entsteht, so folgt daraus, dass nach der Benzoltheorie nur 2 isomere Mononitroderivate des Cymols, mithin der (tere)-Toluylsäure existenzfähig sind. Die von mir aufgefundene γ-Mononitrotoluylsäure steht daher mit der Benzoltheorie im Widerspruch.

Diese Betrachtung hat mich veranlasst, eine genauere Vergleichung der β- und γ-Nitrotoluylsäure vorzunehmen. Zunächst habe ich gefunden, dass die Salze beider Säuren eine grosse Aehnlichkeit besitzen; nur das Platinsalz der β-Säure ist viel löslicher in Alkohol als das der γ-Säure. Ich versuchte darauf, durch Zinn und Salzsäure Amidoverbindungen zu erhalten, allein dadurch wurden die Körper nach tagelangem Einwirken kaum angegriffen. Ebenso resultatlos habe ich Zink und Salzsäure wirken lassen. Endlich behandelte ich die Säuren mit Natriumamalgam und Wasser und bekam bessere Resultate.

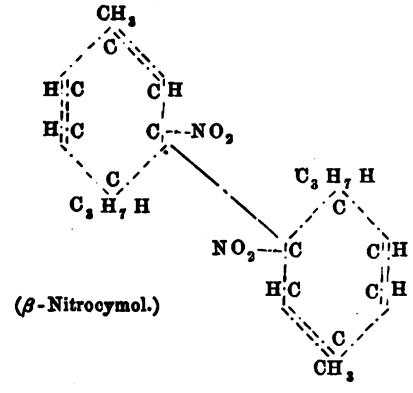
Auf diese Weise entstehen zwei isomere Azosäuren. Diejenige aus β-Nitrosäure stellt gelbliche mikroskopische Nadeln vor, die den Schmelzpunkt bei $182^0 - 184^0$ zeigen, und ist ziemlich in kochendem Wasser löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser und leicht löslich in Alkohol. Die zweite Azosäure (aus γ-Nitrosäure) ist sowohl in heissem als auch in kaltem Wasser so gut wie unlöslich und in Alkohol, aus dem sie in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, sehr schwer löslich. Sie sublimirt (in höherer Temperatur als die γ-Nitrosäure) ohne vorher zu schmelzen, wobei sie sich zum Theil zersetzt. Beide Säuren sind in Aether löslich.

Die Isomerie der β) und γ) Nitrotoluylsäuren ist somit erwiesen, und es fragt sich nun, auf welche Weise man ihre Constitution sich vorzustellen hat. Man kann annehmen, dass das β-Nitrocymol ein verdichtetes α-Nitrocymol sei und seine Structur folgendermaassen aufzeichnen:

---

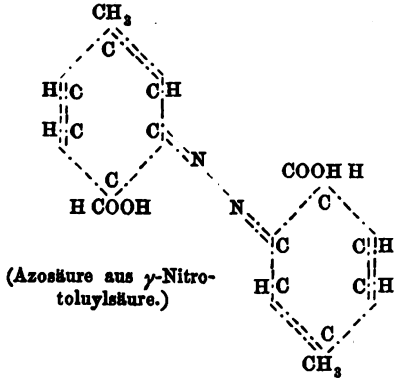
[1]) Annalen Bd. 149, S. 26.
[2]) Annalen Bd. 149, S. 129.
[3]) Diese Berichte II, S. 140.

Digitized by Google



(β-Nitrocymol.)

Die γ-Nitrotoluylsäure würde dann eine entsprechende Formel erhalten, und der aus dieser entstehenden Azoverbindung käme folgende Formel zu:



(Azosäure aus γ-Nitrotoluylsäure.)

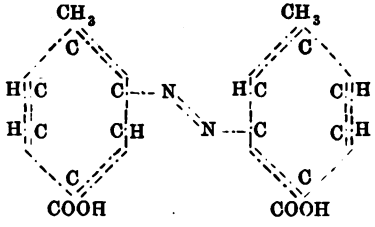
Ich verhehle mir freilich nicht, dass diese Formeln nicht wohl befriedigen können, weil sie gezwungen erscheinen; aber sie bieten einstweilen eine gewisse Erklärung der vorliegenden Thatsachen. Vielleicht erfolgt die Gruppirung der Atomcomplexe und die Atomverkettung nach Art einer mathematischen Reihe.

Die α) Nitrotoluylsäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht in die bekannte Amidoverbindung übergeführt. Es erschien mir von Interesse, die ihr entsprechende Azoverbindung darzustellen. Es geschah dies mittelst der bekannten Reaction durch Natriumamalgam. Ich liess es bei der Darstellung einer jeden Azosäure stets so lange einwirken, bis in der Lösung durch Essigsäure im Ueberschuss keine Fällung mehr entstand. Dabei färbte sich das Einwirkungsproduct der γ-Säure stets vorübergehend rosenroth. Durch Ausfällen mit Salzsäure oder auch durch Ausschütteln der essigsauren Lösung mit Aether und

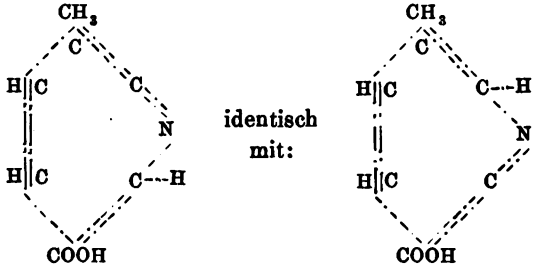
Digitized by Google

Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Azoverbindung der α-Nitrotoluylsäure rein erhalten.

Die auf diese Weise entstehende Säure ist identisch mit derjenigen aus β-Nitrotoluylsäure. Sie verhält sich genau wie diese gegen Lösungsmittel und zeigt den Schmelzpunkt bei 183°—184°. Dadurch tritt aber die Constitution der Azosäuren in ein neues Licht. Denn entweder muss hier angenommen werden, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam eine Atomwanderung vor sich ging und so in jedem Falle eine Säure folgender Constitution entstanden wäre:



oder man kann sich denken, dass der Stickstoff sich gleichsam in den Kohlenstoffkern eingeschoben habe:



und dann erklärt sich die Entstehung der gleichen Azosäure aus α- und β-Nitrotoluylsäure ungezwungener.

Vielleicht ist auch die Azobenzoesäure mit der Para-Azobenzoesäure identisch, wofür in der That die bis jetzt darüber vorliegenden Angaben sprechen.

Aus dem β-Nitrocymol kann eine besondere Cymolsulfosäure erhalten werden, worüber ich hier kurz berichten will. Durch die Arbeiten von Beilstein und Kupffer[1]) und von mir[2]) ist die Identität der bis jetzt bekannten Cymolsulfosäuren aus Campher, Römisch-Kümmelöl, Ptychotisöl und Thymol nachgewiesen worden. Es war nun zu vermuthen, dass das β-Nitrocymol durch Behandlung mit

[1]) Annalen Bd. 170, S. 282.
[2]) Annalen Bd. 172, S. 308.

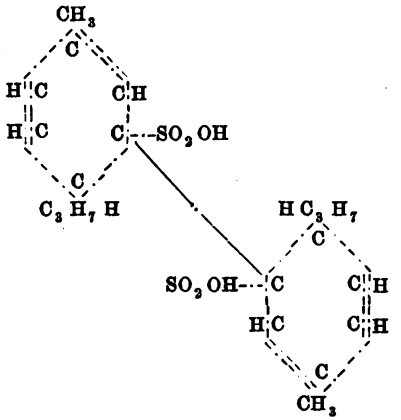
Digitized by Google

Schwefelsäure entweder eine Nitrosulfosäure, oder aber wahrscheinlicher unter Austritt der Nitrogruppe eine Sulfosäure geben würde, welche letztere isomer mit der bekannten sein konnte. Die zweite Voraussetzung hat sich mir bestätigt.

Die neue Sulfosäure entsteht leicht durch gelindes Erwärmen von β-Nitrocymol mit concentrirter, aber nicht rauchender Schwefelsäure. Nach dem Eingiessen der sauren Lösung in Wasser und Erkalten des Gemisches scheidet sich die neue Substanz ab. Man kann sie aus heissem Wasser umkrystallisiren

Bei der Analyse zeigte sie sich stickstofffrei, und ihre Isomerie mit der bekannten Cymolsulfosäure gab sich mir dadurch kund, dass sie einen constanten Schmelzpunkt bei 177° zeigte, während die gewöhnliche Cymolsulfosäure erst über eine Temperatur von 270° hinaus unter Zersetzung und Schwärzung schmilzt, dass jene in kaltem Wasser fast unlöslich ist, während diese darin sich ausserordentlich leicht löst, dass endlich jene aus Wasser in mikroscopischen, dicken Prismen krystallisirt, während diese Säure durch gleiche Behandlungsweise in Blättchen erhalten wird.

Nach obigen Betrachtungen könnte die neue Cymolsulfosäure graphisch folgendermaassen versinnlicht werden:



Stuttgart, I. chemisches Laboratorium.

---

394. Ernst Schmidt: Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Obschon durch die Untersuchungen von Kraemer[1]) die Frage, ob das Aceton zu den normalen Oxydationsprodukten des Isobutyl-

[1]) Diese Berichte VII, S. 252.

Digitized by Google

alkohls gehöre, oder nicht, im ersteren Sinne bereits erledigt worden ist, so halte ich es demohngeachtet nicht für überflüssig, demselben eine Bestätigung durch eine Reihe bereits vor längerer Zeit begonnener Versuche hinzuzufügen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. R. Münde über diesen Gegenstand ausführte, um so mehr da sie Gesichtspunkte lieferten, welche ein neues Licht über die Art und Weise der bei jenem Oxydationsprocesse stattfindenden Vorgänge verbreiten.

Vor Ausführung dieser Versuche war es zunächst geboten, sich in den Besitz eines absolut reinen, vornehmlich von Isopropylalkohol freien Isobutylalkohols zu setzen. Dies ist indessen mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, da der von der Kahlbaum'schen Fabrik gelieferte Isobutylalkohol schon einen derartigen Grad der Reinheit besitzt, dass er bis auf einen kleinen Rest innerhalb der Temperatur von 107—109° C. überdestillirt. Eine nochmalige Rectification lieferte ohne Weiteres ein Präparat vom Siedepunkte 108°, dessen absolute Reinheit sowohl durch die Analyse, als auch die Bestimmung der Dampfdichte auf's Schärfste bestätigt wurde.

Unterwirft man ein derartiges Präparat der Oxydation mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kali, so sind die hierbei entstehenden Produkte qualitativ dieselben, gleichgültig ob man jene Operation bei höherer (80—90°), oder bei niederer Temperatur ausführt, wogegen quantitativ sich gewisse Verschiedenheiten herausstellen. In beiden Fällen entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Wasser, Aceton, Isobutylaldehyd und Isobuttersaures Isobutyl, nur mit dem Unterschied, dass bei erhöhter Temperatur Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Isobuttersaures Isobutyl mehr in den Vordergrund treten.

Die Trennung dieser Produkte wurde in der Weise ausgeführt, dass die wässrigen Destillate zunächst mit Kalkmilch, behufs Abscheidung der Isobuttersäure und Essigsäusre, neutralisirt, die auf der Oberfläche schwimmende ätherische Flüssigkeit abgehoben, und schliesslich die noch in der alkalischen Lösung befindlichen leicht flüchtigen Produkte (Aceton, Isobutylaldehyd) durch vorsichtiges Erwärmen im Wasserbade gewonnen wurden.

Jene ätherische Flüssigkeit besteht der Hauptmenge nach aus dem bei 147.5° siedendem Isobuttersaurem Isobutyl, wogegen die letzteren durch vorsichtige Destillation gewonnenen Produkte hauptsächlich nur aus Aceton, Isobutylaldehyd und unverändertem Isobutylalkohol bestehen. — Aus diesem Gemenge liessen sich durch wiederholte Fractionirung circa 50 Grm. einer zwischen 53 u. 59° siedenden Flüssigkeit (angewendet 5 Pfd. Isobutylalkohol) isoliren. Dieselbe besass den characteristischen Geruch des Acetons, erstarrte fast momentan mit frisch bereiteter, concentrirter Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, reducirte jedoch, wenn auch nur verhältnissmässig schwach,

Digitized by Google

ammoniakalische Silberlösung. Es lag somit allem Anschein nach ein Gemisch aus viel Aceton mit wenig Isobutylaldehyd vor. Eine weitere Trennung beider Körper ist mir trotz mannigfacher Versuche, welche auf der Darstellung einer Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyd's basirten, bisher nicht gelungen. Eine derartige Verbindung scheint zwar sich zu bilden, wenigstens wird trocknes Ammoniak in grosser Menge gebunden (Aceton wird dadurch in der Kälte kaum merklich verändert), jedoch verhindert die leichte Zersetzlichkeit derselben eine genaue Trennung. Behufs bestimmten Nachweises des Acetons habe ich daher die fragliche Flüssigkeit durch nascirenden Wasserstoff in die betreffenden Alkohole verwandelt, aus welchen sich ohne erhebliche Schwierigkeit ein bei 84—85° constant siedender Theil, der weiter durch die Analyse, sowie die Rückverwandlung durch verdünnte Chromsäurelösung in Aceton, sich als Isopropylalkohol documentirte und so die Anwesenheit des Acetons in der ursprünglichen Flüssigkeit unzweifelhaft machte.

Wenn also so von Neuem der Beweis geliefert war, dass das bei der Oxydation des Isobutylalkohols auftretende, in dem käuflichen Isobutylaldehyd sich vorfindende Aceton ein directes Zerfallprodukt desselben ist und nicht etwa von beigemengtem Isopropylalkohol herrühren kann, so war weiter die Frage zu entscheiden, entsteht das Aceton unmittelbar aus dem Isobutylalkohol, oder ist es etwa ein Zersetzungsprodukt der aus jenem gebildeten Isobuttersäure. Krämer ist der Ansicht, dass das Aceton sich unmittelbar aus dem Alkohol nach folgender Gleichung bilde:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\!-\!CH_2\,OH + 4O = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO^2 + 2H^2O$$

Es schien mir indessen wahrscheinlicher, dass selbiges entweder ganz oder wenigstens theilweise aus der zunächst aus der Oxydation entstehenden Isobuttersäure sich bilde, umsomehr als bereits früher von Popoff[1]) gezeigt worden ist, dass Isobuttersäure bei Behandlung mit Oxydationsmitteln im zugeschmolzenen Rohr, also bei erhöhtem Druck, Aceton liefere. Der Versuch hat in der That diese Vermuthung bestätigt. Bei einer Wiederholung der Popoff'schen Angaben, indem Isobuttersäure mit einer zur Oxydation ungenügenden Menge Chromsäure 12 Stunden lang auf 150—160° erhitzt wurde, ergaben sich neben viel Essigsäure, Kohlensäure und unzersetzter Isobuttersäure geringe Mengen von Aceton.

Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels führt natürlich, wie bereits Erlenmeyer[2]) angegeben, die Isobuttersäure vollständig in Essigsäure und Kohlensäure über.

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871. S. 4.
[2]) Diese Berichte III, 899.

Digitized by Google

Indessen nicht nur bei erhöhtem Druck, also gewissermaassen anomalen Verhältnissen, tritt die Acetonbildung aus Isobuttersäure ein, sondern auch unter den bei einer normalen Oxydation, wie sie bei der Ueberführung des Isobutylalkohols in Aldehyd und Säure stattfindet, obwaltenden Bedingungen.

Erwärmt man eine Isobuttersäure mit einem Oxydationsgemisch aus Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Tage auf 90—100° und zwar in der Weise, dass die gebildeten flüchtigen Produkte, wie Aceton etc., entweichen können, so kann man aus dem Destillate, nach Neutralisation mit kohlensaurem Kali, nochmaligem Abdestilliren der flüssigsten Theile und Uebersättigen derselben mit Chlorcalcium oder kohlensaurem Kali, eine Flüssigkeit abscheiden, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt 55—60°), sowie die fast momentan entstehende characteristische Verbindung mit Natriumbisulfit sich als Aceton erweist.

Es wird hierdurch der Beweis geliefert, dass die Reihenfolge der bei der Oxydation des Isobutylalkohols auftretenden Produkte in der Weise stattfindet, dass zunächst Isobuttersäure, aus dieser Aceton, Kohlensäure und Wasser, und hieraus schliesslich Essigsäure gebildet wird.

Folgende Gleichungen dürften diesem Vorgange Ausdruck verleihen:

$$1)\quad \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad CH \\ \quad\vdots \\ \quad CH_2\,OH \end{array} + O^2 = H_2O + \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad CH \\ \quad\vdots \\ \quad COOH \end{array}$$

$$2)\quad \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad CH \\ \quad\vdots \\ \quad COOH \end{array} + O^2 = H^2O + CO^2 + \begin{array}{l} CH_3\,CH_3 \\ \quad\diagdown\diagup \\ \quad CO \end{array}$$

$$3)\quad \begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_3 \end{array} + O^4 = H^2O + CO^2 + \begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ COOH. \end{array}$$

Wenn auch diese Reaction das directe Zerfallen des Isobutylalkohols in Aceton, Kohlensäure und Wasser nicht ausschliesst, so unterliegt es doch sicher keinem Zweifel, dass eine beträchtliche Menge des entstehenden Acetons sich von der zunächst gebildeten Isobuttersäure ableitete, um so mehr da dieselbe im *status nascens* sicher noch eher zu weiterem Zerfallen geneigt ist, als die bereits fertig gebildete Säure.

Universitäts-Labaratorium Halle a. d. S. im Juli 1874.

Digitized by Google

395. Ernst Schmidt: Ueber Chrysen.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung des Chrysens und seiner Abkömmlinge, deren Resultate ich vor Kurzem [1]) mittheilte, liess ich vorläufig die Frage offen, ob der von Bertholet durch Hindurchleiten von Benzol durch glühende Röhren erhaltene Kohlenwasserstoff identisch mit dem als Chrysen bezeichneten Körper sei oder nicht. Da ich ursprünglich beabsichtigte diese Arbeit, namentlich bezüglich der Ermittlung der Constitution des Chrysens, fortzusetzen, so habe ich die Versuche Berthelot's [2]) nochmals wiederholt, in der Erwartung, dass in grösseren Quantitäten der betreffenden Condensationsprodukte sich doch vielleicht jener Kohlenwasserstoff würde nachweisen lassen, obschon nach den Angaben von Schulz [3]) das Berthelot'sche bei 200° schmelzender Chrysen identisch mit Diphenylbenzol ist.

Es ist mir indessen ebensowenig wie Schulz gelungen, Chrysen in den Condensationsprodukten des Benzols nachzuweisen, obschon ich über 800.0 fester Produkte zu verfügen hatte und ein Nachweis dieses Kohlenwasserstoffs durch das charakteristische Chinon und die ebenso bezeichnende Doppelverbindung mit Dinitroanthrachinon, welche ich früher beschrieben habe, mit keinen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Die Produkte der Condensation des Benzols, welche man erzielt, wenn man ein zur Rothgluth erhitztes Glas oder Eisenrohr anwendet, bestehen im Wesentlichen aus Diphenyl, mit geringen Mengen von Diphenylbenzol und schmierigen, schwer zu reinigenden, höher siedenden Körpern, ohne jedoch Naphtalin, Anthracen oder Chrysen zu enthalten. Ich habe mich vergeblich bemüht aus den über 400° siedenden Produkten weitere Condensationen des Benzols zu isoliren, namentlich ein Triphenylbenzol oder einen Körper, in dem vier Benzolkerne in ähnlicher Weise aneinander geheftet sind, wie selbiges in dem Diphenylbenzol der Fall ist.

Ob eine Bildung von diesem Körper, sowie von Chrysen aus Benzol bei noch höherer Temperatur, vielleicht bei Weissgluth stattfindet, muss ich vorläufig dahin gestellt sein lassen.

In Betreff der Eigenschaften des Diphenylbenzols, sowie dessen Identität mit dem von Riese [4]) aus Dibrombenzol und Brombenzol dargestellten Körper, mit welchem dasselbe sowohl im Schmelzpunkt (205—206°), als auch, wie ich mich überzeugt habe, in den Oxydationsprodukten, als welche sich bei beiden Kohlenwasserstoffen Tere-

[1]) Journ. f. prakt. Ch. 1874, S. 241.
[2]) Bull. soc. chim. VI, S. 276.
[3]) Diese Berichte VI, S. 415.
[4]) Annal. 164, S. 161.

Digitized by Google

phtalsäure ergiebt, übereinstimmt, kann ich nur die Angaben von Schulz bestätigen. Ich möchte noch auf ein eigenthümliches Verhalten, welches dieser Körper gegen Brom in Schwefelkohlenstofflösung zeigt, aufmerksam machen; nämlich während das Diphenyl, also das monophenylirte Benzol und das Triphenylbenzol [1]) mit Leichtigkeit unter diesen Umständen in ein Monobromsubstitutionsprodukt verwandelt werden, wird das Diphenylbenzol nur sehr wenig, bisweilen fast gar nicht davon angegriffen.

Lässt man dagegen unter Wasser direct Brom darauf einwirken, so erhält man einen in feinen Nadeln krystallisirenden Körper, für welchen die Analysen Zahlen ergaben, welche zwischen einem Tri- und Tetrabromsubstitutionsprodukt schwanken.

Gefunden bei zwei verschiedenen Darstellungen:

			$C_{18}H_{11}Br_3$	$C_{18}{}_{10}Br_4$
C	41.51	42.40	46.25	39.56
H	2.39	2.47	2.35	1.83
Br.	56.30	55.25	51.40	58.61.

Versuche, welche ich mit dem aus Chrysochinon durch Erhitzen mit Natronkalk gewonnenen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ begonnen hatte, habe ich sistirt, da Graebe, wie aus dessen Mittheilung über das Chrysochinon [2]) hervorgeht mit dessen eingehendem Studium beschäftigt ist.

Es möge mir indessen noch gestattet sein auf einige Bemerkungen, welche Hr. Graebe in questionirter Publication in Bezug auf einen Theil einer vor Kurzem von mir über Anthracen und Chrysen [3]) mitgetheilten Untersuchung macht, zurückzukommen.

Nach Ansicht von Hrn. Graebe hat es in meiner Abhandlung den Anschein, als habe ich zuerst die Formel $C_{16}H_{12}$ für den bei der Destillation des Chrysochinons mit Natronkalk entstehenden Kohlenwasserstoff festgestellt und die Bedeutung desselben für die Erforschung der Chrysenconstitution erkannt. Ich bin weit entfernt mir ein derartiges Verdienst zuzuschreiben. Meine Angaben beschränken sich nur auf eine Mittheilung des analytischen Materials, welches allerdings scharf zu der Formel $C_{16}H_{12}$ führt, ich stelle es aber in Frage, ob jenem Körper eine derartige Formel zukommt, da ich, in Ermanglung eines geeigneten Apparates, nicht in der Lage war die Dampfdichtebestimmung dieses Kohlenwasserstoffs auszuführen. Ich habe daher ebensowenig die Formel dieses Körpers positiv festgestellt, wie es Hr. Graebe in seiner ersten Abhandlung [4]) gethan hat, wo er

[1]) Engler u. Berthold, diese Ber. VII, 1122.
[2]) Diese Berichte VII, S. 782.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1874, S. 241.
[4]) Diese Berichte VI, S. 66.

Digitized by Google

nur angiebt, dass aus dem Chrysochinon ein Kohlenwasserstoff erhalhalten werde, dessen Analysen am besten mit der Formel $C_{16}H_{12}$ stimmen, wohl aber habe ich ausdrücklich bemerkt, dass dieser Körper zuerst von jenem Forscher beobachtet worden ist.

Dass dieser Kohlenwasserstoff eine Bedeutung für die Ermittlung der Chrysenconstitution haben muss, liegt auf der Hand und wenn ich das Verhalten des Chrysochinons gegen Natronkalk studirte, so war dies nur eine einfache unerhebliche Variation und Fortsetzung von Versuchen, welche ich bereits im Jahre 1872, also vor der ersten Graebe'schen Mittheilung mit Aetzkalk ausführte, und bei welchem es mir gelang, durch Erhitzung des betreffenden Chinons einen bei 104° schmelzendem Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das mir damals zu Gebote stehende Material reichte leider nicht aus, um mit Erfolg analytisches Material zu sammeln, daher die spätere Wiederholung der Versuche.

In wie weit meine Untersuchungen über Chrysen eine Wiederholung der Liebermann'schen Arbeit, und in wie weit sie dieselbe und frühere Mittheilungen ergänzen und erweitern, dürfte bei einem Vergleich der beiden Abhandlungen leicht hervorgehen.

Jedenfalls schien mir eine theilweise Wiederholung der über jenen Gegenstand vorliegenden Arbeiten erforderlich, da sie ausnahmslos mit einem Material ausgeführt sind, welches in keinem reinen Chrysen, sondern einem Kohlenwasserstoff, der stets mit einem anderen, demselben gelb färbenden Körper, verunreinigt war, bestand.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im Juli 1874.

395a. Ernst Schmidt und Bernh. Schaal: Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins.

(Eingegangen am 16. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Säuren, denen die Formel $C_{10}H_9NSO^3$ oder $C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\SO^3H\end{cases}$ zukommt, waren bisher nur die von Piria[1]) als Naphtion- und Thionaphtionsäure bezeichneten, durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak auf Nitronaphtalin erhaltenen Körper und die von Laurent[2]) durch Reduction der Nitronaphtalinsulfosäure dargestellten Säuren, welche nach Angaben dieses Forschers, die sich jedoch auf keinerlei Versuchsdaten stützen, identisch mit der als Naphtionsäure bezeichneten Verbindung sein soll, bekannt.

---

[1]) Annal. 78, S. 31.
[2]) Annal. 72, S. 297.

Digitized by Google

Um einestheils letztere Angabe zu controliren, gegen welche schon von vorn herein die Nichtidentität der analogen Sulfanil- und Amidobenzolschwefelsäure u. s. w. sprechen, anderentheils um einige Klarheit über die Natur der von Piria isolirten Körper, welche nach den Ansichten verschiedener Forscher noch zweifelhaft ist, und schliesslich um einen Einblick in die Lagerungsverhältnisse der NH^2- und SO^3H-Gruppen zu gewinnen, hat der eine von uns die Darstellung der verschiedenen isomeren Sulfosäuren von der Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}\right.$ und die Vergleichung ihrer Eigenschaften und Zersetzungsprodukte unternommen.

Für heute wollen wir nur einige vorläufige Mittheilungen über die aus Naphtylamin direct erzeugte Sulfosäure, sowie die aus Nitronaphtalinschwefelsäure durch Reduction erhaltene Amidonaphtalinsulfosäure machen, denen sich bald weitere Daten anschliessen sollen. Lässt man auf Naphtylamin unter vorsichtigem Erwärmen rauchende Schwefelsäure einwirken, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser und Reinigung durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser einen in kleinen glänzenden Nadeln sich abscheidenden Körper, dessen Analysen zu der Formel $C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO^3H\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H^2O$ führen.

In kaltem Wasser ist diese Säure nur schwer löslich, etwas leichter in heissem.

Erhitzt schmilzt sie nicht, sondern verkohlt erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Kalihydrat lässt sie, selbst bei anhaltendem Kochen, unverändert, wogegen oxydirende Agentien sie mit Leichtigkeit zerstören, ohne jedoch eine chinonartige Verbindung zu erzeugen. Die Naphtylaminsulfosäure unterscheidet sich somit in diesem Verhalten wesentlich von der analogen Säure des Anilins, der Sulfanylsäure, welche sowohl durch Kalihydrat zerlegt wird, als auch bei der Oxydation nicht unbeträchtliche Mengen von Chinon liefert.

Die Naphtylaminsulfosäure, sowie ihre Salze zeigen selbst auch in dem verdünntesten Lösungen eine lebhafte Fluorescenz.

Die Salze sind durch schöne Krystallformen charakterisirt. So wird das Barytsalz $\left(C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)^2Ba + 8H^2O$, ebenso wie das isomorphe Kalksalz $\left(C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO_3\end{matrix}\right.\right)^2Ca + 8H^2O$ in schönen Blättern, deren Formen dem klinorhombischen System angehören, das Bleisalz $\left(C_{10}H_6\left\{\begin{matrix}NH_2\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2Pb + 8H^2O$ in Nadeln oder Blättern, das Kali- und Silbersalz mit je einem Molekül Wasser ebenfalls in Blättchen leicht erhalten.

Ein weiterer Vergleich der Eigenschaften der Naphtylaminsulfo-

Digitized by Google

säure mit denen der Piria'schen Naphtionsäure zeigt bis auf unerhebliche Differenzen vollständige Uebereinstimmung, welche in den Produkten der Einwirkung von salpetriger Säure auf beide Körper, die vorläufig erst bei dem einen zum Abschluss gelangt ist, sich weiter zu bestätigen scheint.

In den Mutterlaugen von der Bereitung der Naphtylaminsulfosäure findet sich ein zweiter jener isomeren Körper, welcher durch grössere Löslichkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit seiner Salze sich charakterisirt.

Eine weitere Isomerie wurde durch Reduction der von Laurent dargestellten Nitronaphtalinschwefelsäure erhalten. Letztere ist ein leicht löslicher, zu einer dichten Krystallmasse erstarrender Körper, dessen Kalk-, Baryt- und Silbersalz in Warzen mit einem Molekül Wasser und dessen Bleisalz mit $2\,H^2\,O$ in Blättchen krystallisirt.

Die aus der freien Nitrosäure durch Reduction mit Schwefelwasserstoff erhaltene Amidosulfosäure krystallisirt in feinen glänzenden Nadeln, deren Analysen zu der Formel $C_{10}\,H_6 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ SO^3H \end{matrix} \right. + H^2\,O$ führen; sie unterscheidet sich daher sowohl hierdurch, als auch durch den verschiedenen Krystallwassergehalt ihrer Salze von der Naphtylaminsulfosäure und widersprechend den Angaben Laurent's auch von der Naphtionsäure.

Durch die Identität der Naphtylaminschwefelsäure, einer wirklichen Sulfosäure, mit der Naphtionsäure wird zunächst der Beweis geführt, dass die Formel derselben, übereinstimmend mit den Ansichten von Kolbe [1]) und Butlerow [2]), $C_{10}\,H_6 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ SO^3H \end{matrix} \right.$ und nicht, wie Ballo [3]) angiebt, $C_{10}\,H_7\,NHSO_3\,H$ ist. Letztere Formel dürfte wohl der Thionaphtionsäure, welche ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen sich nicht in freiem Zustande erhalten lässt, zukommen.

Ueber die Stellung der NH^2- und SO^3H-Gruppe in jenen isomeren Säuren wird das noch nicht abgeschlossene Studium der daraus dargestellten Naphtolsulfosäuren und Bromnaphtalinsulfosäuren, sowie der Vergleich derselben mit den ebenfalls bereits isolirten Nitro- und Amido- α und β Naphtalinschwefelsäuren, worüber der eine von uns binnen Kurzem weitere Mittheilungen machen wird, jedenfalls genügenden Aufschluss geben.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im August 1874.

---

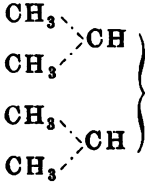
[1]) Handwörterbuch V, S. 444.
[2]) Butlerow, Lehrbuch S. 698.
[3]) Ballo, das Naphtalin S. 90.

Digitized by Google

395b. Reinh. Münde: Ueber Diisopropylketon und Methylisopropylketon.

(Eingegangen am 16. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Während die Ketonabkömmlinge der normalen Buttersäure durch die Arbeiten von Chancel[1]), Kurtz[2]), Grimm[3]) und Anderen eingehend bekannt geworden sind, waren die der Isobuttersäure bisher nur wenig untersucht und in ihren Eigenschaften präcisirt, ich habe es daher auf Veranlassung des Hrn. E. Schmidt unternommen letztere näher zu characterisiren, und zwar wurden zunächst das Diisopropylketon und das Methylisopropylketon in den Bereich der Untersuchung gezogen.

Das Diisopropylketon  CO, gewonnen durch trockne

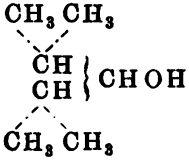
Destillation von reinem isobuttersaurem Kalk nach Angaben von Schmidt[4]) und wiederholte Fractionirung des Rohproduktes, ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von starkem, ätherischen, etwas camphorartigem Geruche, welche bei 124—126° siedet (Popoff 120 bis 130°)[5]) und bei 17° ein spec. Gewicht von 0.8254 besitzt.

In Wasser ist das Keton nur in Spuren löslich, leicht und in jedem Verhältniss dagegen in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln.

Saure schwefligsaure Alkalien geben mit demselben keine Verbindung, wogegen es eine reducirende Einwirkung auf ammoniakalische Silberlösung ausübt. Bei der Oxydation resultiren Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Nascirender Wasserstoff verwandelt das Diisopropylketon in einen secundären Alkohol der zahlreichen Gruppe der Heptylverbindungen, sowie gleichzeitig in ölige, hochsiedende Produkte, in denen wohl das betreffende Pinakon zu suchen sein dürfte.

Der hierbei entstehende Heptylalkohol, dessen Constitution naturgemäss durch die Formel



[1]) Ann. 52, p. 296.
[2]) Ann. 161, p. 206.
[3]) Ann. 157, p. 249.
[4]) Diese Ber. V, 598.
[5]) Diese Ber. VI, 1255.

Digitized by Google

ausgedrückt wird, siedet bei 131—132° C.[1]) und hat bei 17° ein spec. Gewicht von 0.8323.

Derselbe besitzt einen angenehm ätherischen, an Pfeffermünze erinnernden Geruch, ist theilweise in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. löslich.

Bei vorsichtiger Behandlung mit Chromsäurelösung geht derselbe wieder in das Diisopropylketon über.

Das Methylisopropylketon $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CH \Big\} CO$, in analoger Weise aus einem molekularen Gemenge von isobuttersaurem und essigsaurem Kalk dargestellt[2]) und durch oft wiederholte Fractionirung aus dem stark Aceton-haltigen Rohdestillat isolirt, bildete eine wasserhelle, nicht unangenehm ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 93—94° und spec. Gew. 0.811 bei 15° C. Dasselbe ist identisch mit dem von Frankland und Duppa aus dimetylacetonkohlensaurem Aethyl durch Kochen mit Kalihydrat erhaltenen Körper. (Siedepunkt 93.5, spec. Gew. 0.8099 bei 15°).

Natriumbisulfit liefert damit eine krystallinische Verbindung, wogegen ammoniakalische Silberlösung davon nicht verändert wird.

Oxydirende Agentien zerlegen es in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Nascirender Wasserstoff führt das Keton in einen secundären Amylalkohol von der Formel

$$\left.\begin{matrix} CH_3\ CH_3 \\ CH \\ CH_3 \end{matrix}\right\} CHOH$$

über, welcher bei 108° siedet und bei 17° ein spec. Gew. von 0.827 besitzt.

Derselbe ist identisch mit dem von Wurtz[3]) und später von Kolbe[4]) aus Jodamylen dargestellten Amylenhydrat. (Siedepunkt 108°, spec. Gewicht 0.826 bei 3°.)

Oxydirende Agentien verwandeln denselben zunächst wieder in das Methylisopropylketon und bei weiterer Einwirkung schliesslich letzteres in Essigsäure, Kohlensäure und Wasser.

Auch bei der Reduction des Metylisopropylketon, resp. Ueberführung desselben in den bezüglichen Alkohol entstehen schwer sie-

---

[1]) Der Siedepunkt dieses Alkohols fällt ziemlich zusammen mit dem des isomeren Dimetylisobutylcarbinols von Pawlow (129—131°), welches derselbe in dem neuesten Hefte der Annalen beschreibt. Schmidt.

[2]) Annal. 157, p. 251.

[3]) Annal. 125, p. 114.

[4]) Jahresb. 1864, p. 508.

Digitized by Google

dende ölige, vermuthlich das entsprechende Pinakon enthaltende Produkte, welche jedoch bisher, ebensowenig wie die bei der Darstellung des secundären Heptylalkohols gewonnenen, in eine zur Analyse geneigte Form gebracht werden konnten.

Schliesslich möchte ich noch des Isobutyramids

$$C_4H_9OONH_2 \text{ oder } \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CH\text{---}CONH_2 \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix}$$

Erwähnung thun, welches aus dem bei der Darstellung der Isobuttersäure gewonnenem isobuttersaurem Isobutyl durch Einwirkung von wässrigem und alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr bei 170° dargestellt wurde. Dasselbe krystallisirt in dünnen, schuppenförmigen, glänzenden Krystallen, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt der krystallinischen Verbindung wurde bei 124.5°, der der sublimirten bei 122° gefunden, ich halte jedoch den ersteren, obschon er sonderbarer Weise um 9.5° höher liegt als der des normalen Butyramids, für richtiger, da bei der Sublimation eine kleine Menge des Amids sich zersetzt haben kann.

Universitäts-Laboratorium Halle a. d. S., im August 1874.

---

396. A. Rinne und Th. Zincke: Ueber Orthodinitrobenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 18. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In diesen Berichten (Bd. VII, S. 869) haben wir ein neues Dinitrobenzol beschrieben, welches neben dem schon länger bekannten beim Nitriren von Benzol mit Salpeter-Schwefelsäure entstanden war, und das, seinen Reductionsprodukten zufolge, der Parareihe angehören musste. Jetzt ist es uns gelungen, auch noch das dritte, der Orthoreihe angehörige Dinitrobenzol aus dem auf erwähnte Weise gewonnenen rohen Dinitrobenzol abzuscheiden und in völlig reinem Zustande darzustellen.

In der citirten Abhandlung haben wir erwähnt, dass sich nach dem Auskrystallisiren des Metaderivates aus der alkoholischen Mutterlauge krystallinische Krusten absetzen, welche das Paraderivat enthalten. Die neben diesem letzteren noch verhandene Substanz schien uns damals wesentlich aus dem gewöhnlichen Dinitrobenzol zu bestehen; wir konnten sie jedoch, wie sich bald zeigte, nicht auf den richtigen Schmelzpunkt bringen; nach mehrmaligem Auskrystallisiren aus reinem Alkohol lag derselbe ziemlich constant bei 57—60° und die ausgeschiedenen Krystalle hatten leidlich das Ansehen einer reinen Ver-

Digitized by Google

bindung. Dies musste natürlich zu der Vermuthung führen, dass hier das zur Zeit noch unbekannte, aller Wahrscheinlichkeit nach niedrig schmelzende Orthoderivat vorlag, oder dass neben den beiden Dinitrobenzolen ein Trinitroderivat gebildet worden war. Wir haben in Folge dessen ganz systematisch umkrystallisirt und verschiedene Lösungsmittel in Anwendung gebracht. Mehrmaliges Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhöhte den Schmelzpunkt sehr bald auf 100—105°, die ausgeschiedenen Krystalle hatten aber keineswegs das Ansehen einer reinen Verbindung; weiteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser führte ebenfalls nicht zum Ziel, die Anwendung einer verdünnten Essigsäure (gewöhnliches 25 pCt. Acet. concentr.) gab dagegen in verhältnissmässig kurzer Zeit ein ganz reines Produkt, dessen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln sich nicht änderte.

Die so erhaltene Verbindung ist in der That ein Dinitrobenzol, wie die folgenden Analysen zeigen:

I. 0.1806 Grm. Subst. lieferten 0.2823 Grm. CO_2 und 0.0492 Grm. H_2O.

II. 0.1664 Grm. lieferten 0.2605 Grm. CO_2 und 0.47 Grm. H_2O.

III. 0.1747 Grm. gaben 26.5 CC. N bei 20° und 750 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_6H_4(NO_2)_2$.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C	42.85	42.63	42.69	—
H	2.38	3.02	3.13	—
N	16.66	—	—	17.13.

Dieses Dinitrobenzol unterscheidet sich in vielen Beziehungen von den beiden anderen. Es schmilzt bei 117—118°, sublimirt in höherer Temperatur in schönen, farrenkrautartig verzweigten Blättchen, welche denselben Schmelzpunkt zeigen (in heissem Alkohol ist es leicht löslich, aber scheinbar doch nicht so leicht wie die Metaverbindung; die Paraverbindung ist bedeutend schwerer löslich); auch in heissem Wasser, worin die Paraverbindung fast unlöslich ist, löst es sich in geringer Menge. Aether, Benzol, Chloroform und kalter Alkohol lösen es ebenfalls, aber nach vergleichenden Versuchen augenscheinlich weweniger leicht wie das Metaderivat.

Aus heissem Wasser krystallisirt es in langen, farblosen, meist undurchsichtigen Nadeln, aus heisser verdünnter Essigsäure werden ebenfalls Nadeln erhalten, dieselben sind gezackt und bestehen aus Aggregaten kleinerer Krystalle; sie wachsen häufig feder- oder fächerförmig zusammen und bilden dadurch gestreifte Blättchen.

Aus einer Lösung in Alkohol, Benzol oder Chloroform kann das dritte Dinitrobenzol in gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen er-

Digitized by Google

halten werden, welche dem rhombischen oder monoklinen Systeme angehören dürften [1]).

Auf Grund der Kekulé'schen Benzoltheorie musste dieses Dinitrobenzol trotz seines hohen Schmelzpunktes der Orthoreihe angehören; es musste sich einerseits durch H_2S in das Orthonitranilin, andererseits durch Sn und HCl in das Griess'sche Phenylendiamin überführen lassen. Dies ist in der That der Fall; die letztere Reaction verläuft ganz glatt und liefert ein Phenylendiamin, welches in allen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Sublimirbarkeit, Verhalten gegen Fe_2Cl_6) mit dem Griess'schen übereinstimmt; die erstere Reaction dagegen verläuft weniger einfach; nur ein Theil des angewandten Dinitrobenzols geht beim Behandeln der Lösung in alkoholischem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff in Nitranilin über, der bei Weitem grösste Theil wird hierbei in einen Körper verwandelt, welcher in heissem Wasser schwer löslich ist, daraus in gelblichen, ziemlich hoch schmelzenden (über 170°) Nadeln krystallisirt und neben Stickstoff noch Schwefel enthält Unser Vorrath an Dinitrobenzol hat nicht gestattet, diesem Körper schon jetzt mehr Aufmerksamkeit, welche er vielleicht verdient, zu schenken, wir müssen dieses späteren Untersuchungen vorbehalten. Die Trennung desselben von dem zugleich entstandenen Nitranilin hat keine Schwierigkeiten, da letzteres in heissem Wasser löslich ist und sich mit Wasserdämpfen leicht überdestilliren lässt. Das erhaltene Nitranilin schmolz beim ersten Schmelzversuch bei 70—71°, beim zweiten bei nahezu 70°, während der Eine von uns früher nur 66° gefunden hatte; es veranlasste uns dieses, die Schmelzpunktbestimmungen mit dem aus Orthobromnitrobenzol erhaltenen Nitranilin zu wiederholen; sämmtliche Produkte schmolzen höher als 66°, die reineren beim ersten Mal zwischen 71—72°, beim zweiten Male bei 70—71°, so dass also der frühere Schmelzpunkt als irrthümlich zu corrigiren ist.

Weitere Umwandlungen haben wir mit dem Dinitrobenzol nicht für nöthig erachtet, da die beiden Reductionsversuche genügen, die Stellung der beiden NO_2-Gruppen festzustellen. Was endlich die Entstehungsverhältnisse der drei Dinitrobenzole anbelangt, so sind zwei vielleicht direct durch den Eintritt von $2NO_2$ in C_6H_6 entstanden, das dritte möglicherweise aus vorhergebildetem Nitrobenzol, dessen Nitrogruppe auf eine neu hinzutretende immerhin von Einfluss sein kann.

Nachschrift. Im Begriff, die obige Notiz abzuschliessen, erhalte ich die letzte Nummer der Gazzetta chimica italiana (Palermo, 5. Oct. 1874), in welcher Körner eine längere Abhandlung über

[1]) Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, alle drei Dinitrobenzole in messbaren Krystallen zu erhalten, deren Messung einen werthvollen Beitrag zu den von Groth begonnenen Untersuchungen liefern könnte.

Digitized by Google

substituirte Benzole veröffentlicht. Körner beschreibt hierin bereits das oben erwähnte Dinitrobenzol, welches er durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Nitrobenzol neben dem gewöhnlichen erhielt und in ähnlicher Weise reinigte. Körner's Beobachtung stimmt mit der unsrigen völlig überein. Der Schmelzpunkt des Orthodinitrobenzols wird zu 117.9°, der des Orthonitranilins zu 71.50° angegeben. Körner sagt dann noch, dass sich das besprochene Dinitroderivat nur schwer und nur bei Anwesenheit von viel Alkohol und Anwendung von Wärme in das Nitranilin überführen liesse, erwähnt aber eines schwefelhaltigen Körpers nicht; möglicherweise ist also der letztere nur ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Behandlung mit H_2S in Nitranilin übergeht.

Die umfangreiche, mit Aufwand von viel Material und Mühe ausgeführte Arbeit Körner's wird voraussichtlich noch zu manchen Discussionen Veranlassung geben, denen ich hier nicht vorgreifen will. Nur dem Gefühl des Bedauerns möchte ich hier noch Ausdruck geben, dass Körner nicht rückhaltlos die jetzt in Deutschland zur Geltung gelangte Nomenclatur angenommen hat, sondern Ortho, Meta und Para in ganz anderer Weise gebraucht. Gelingt es nicht, hierüber eine allgemeine Verständigung zu erzielen, so wird schliesslich nichts anderes übrig bleiben, als zu der gefährlichen Nomenclatur durch Zahlen (1 . 2, 1 . 3 u. s. w.) seine Zuflucht zu nehmen.

Th. Z.

---

397. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure.

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir die ersten Resultate einer Untersuchung der aus Rohrzucker mit Schwefelsäure entstehenden Produkte veröffentlicht. Wir waren zu einer Säure von der Formel $C^5H^8O^3$ gelangt und stellten die Gleichung:

$$\underset{\text{Zucker.}}{C^6H^{12}O^6} = \underset{\text{neue Säure.}}{C^5H^8O^3} + H^2O + \underset{\text{Ameisensäure.}}{CH^2O^2}$$

auf, nach welcher die neue Säure aus Zucker durch Verlust von Wasser und Ameisensäure entsteht.

Wir können die mitgetheilten Resultate jetzt völlig bestätigen. Es entsteht die bezeichnete Säure mit Leichtigkeit, und zwar aus dem zuerst durch Invertirung des Rohrzuckers gebildeten Links-Fruchtzucker; sie krystallisirt in schönen Blättern, ist destillirbar, und ihre Salze sind grösstentheils schön krystallisirt.

Was den in unserer früheren Notiz berührten Zusammenhang mit der

---

[1]) Diese Berichte VI, S. 890; Journal f. Landw. 1873, S. 373.

Digitized by Google

Glucinsäure betrifft, sind wir zu dem Resultat gekommen, dass sie mit der im sogenannten sauren glucinsauren Kalk Mulder's[1]) vorkommenden Säure identisch ist, dagegen ganz verschieden von der im Mulder'schen basisch glucinsaurem Kalk, so wie in den von Peligot[2]) und H. Reichardt[3]) studirten Stoffen enthaltenen ist. Da nun die letzteren die früher entdeckten Substanzen sind, so bleibt der Name Glucinsäure den mit Basen aus Zucker entstehenden Produkten, und wir belegen unsere Säure, weil sie (s. u.) aus linksdrehendem Zucker entsteht, mit dem analog gebildeten Namen Levulinsäure.

Das von uns jetzt angewandte Verhältniss der Materialien ist:

400 Gr. weisser Candis-Zucker
400 Gr. concentrirte Schwefelsäure
4300 Gr. Wasser.

Diese Mischung wird eine Woche lang in einem mit langem geraden Rohr versehenen Kolben im kochenden Salpeterbade zum gelinden Sieden erhitzt, wobei sie sich bald bräunt und dunkle Materien absetzt. Nach acht Tagen filtrirt man und erwärmt mit Kreide und Bleiglätte bis zur Sättigung, filtrirt, und behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Zum dünnen Syrup eingedampft wird sie mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol vermischt, wodurch Gyps und mehr oder weniger dunkle, krystallinische Flocken gefällt werden, und verdunstet die abdestillirte Lösung, worauf sie nach einigen Tagen zu einer mit braunem Syrup getränkten Krystallmasse von Calciumlevulat erstarrt; durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Krystallisiren aus Wasser wird das Salz rein erhalten, und dient zur Darstellung der freien Säure und anderer Salze.

Wir erhielten die Levulinsäure früher zuerst als Zinksalz, indem wir die Rohflüssigkeit mit Baryum- oder Calciumcarbonat sättigten, eindampften und aus der mit Alkohol von Formiat einigermassen befreiten Lösung die mit Schwefelsäure wieder freigemachte Säure durch Ausschütteln mit Aether gewannen, sie im Wasserbade längere Zeit erwärmten und mit Zinkoxyd sättigten.

Die freie Levulinsäure $C^5 H^8 O^3$, aus dem Zink- oder Silbersalze mit Schwefelwasserstoff, oder aus dem Calciumsalze mit Oxalsäure erhalten, mischt sich mit Wasser und ist bei niederer Temperatur fest. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 11 Grad; sie destillirt fast unzersetzt bei 250—260 Grad und ist optisch indifferent.

	Gefunden,	
Berechnet.	I.	II.
C^5 51.73	51.27	51.86
H^8 6.90	7.16	6.88.

[1]) Journ. f. pract. Chem. 21, 280.
[2]) Ann. chim. phys. (2) 67, 154.
[3]) Jenaische Zeitschr. f. Medicin u. Naturw. 1870, 307.

Digitized by Google

Ein Tropfen Brom bewirkt keine Erwärmung, wohl aber Gelbfärbung, welche erst nach längerer Zeit verschwindet. Auf Fehling'sche Lösung äufsert sie keine Einwirkung, mit Salzsäure mischt sie sich ruhig, mit fünfprocentiger Schwefelsäure wird sie bei tagelangem Kochen wenig zersetzt und nach dem Filtriren von einigen braunen Flocken, Absättigen mit Baryumcarbonat, Ueberführen in das Silbersalz und Zersetzen des Letzteren mit Schwefelwasserstoff, fast unverändert wieder erhalten mit 50.36 pCt. C und 6.88 pCt. H.

Zinksalz $(C^5H^7O^3)^2$ Zn bildet silberglänzende Blättchen, welche leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol löslich sind.

Berechnet.			Gefunden.			
C 40.67	40.25	—	41.95	—	—	—
H 4.75	4.99	—	4.72	—	—	—
Zn 22.04	—	22.14	—	22.59	22.49	22.54
O 32.54	—	—	—	—	—	—

Calciumsalz $(C^5H^7O^3)^2$ Ca + $2H^2O$ bildet centimeterlange, seidenglänzende, bei gegen 100° schmelzende Nadeln. Es ist in Wasser sehr löslich, das Crystallwasser entweicht zum Theil bei 100°, völlig aber erst bei 140°.

	Berechnet für wasserhalt. Salz.	Gefunden.	
C	39.21	38.87	—
H	5.88	6.16	—
Ca	13.07	13.56	13.26
O	41.83		
H^2O	11.76	11.74	—

Kaliumsalz $C^5H^7O^3K$. Aus dem Silbersalz mit kohlensaurem Kalium erhalten und über Schwefelsäure verdunstet, bildet es feine, zu Warzen gruppirte Nadeln, welche sehr zerfliesslich sind.

Berechnet.	Gefunden.
K 25.22	24.97.

Silbersalz $C^5H^7O^3Ag$. Es fällt als krystallinischer Niederschlag aus beim Vermischen eines anderen Salzes der Levulinsäure mit concentrirter Silbernitratlösung, erhitzt man jetzt die Lösung zum Kochen, eventuell unter Wasserzusatz, so erhält man es nach dem Filtriren in schönen Blättchen; Mutterlauge und Waschwasser geben nach dem Eindampfen im Wasserbade weitere Mengen Salz. Es ist in 150 Theilen Wasser löslich und bildet Täfelchen, deren Winkel *a* im Durchschnitt = 99.1 Gr., *b* und *c* = 131.5 Gr. gefunden wurden.

Berechnet.	Gefunden.		
C^5 26.91	27.21	—	—
H^7 3.14	3.22	—	—
Ag 48.43	48.51	48.56	48.30.

Digitized by Google

Es ist das charakteristischste von den von uns dargestellten Salzen der Levulinsäure, und es bietet zugleich seine Darstellung Garantie gegen die Beimengung von Spuren Ameisensäure.

Ammoniumsalz und Baryumsalz haben wir nicht analysirt. Ersteres bildet Nädelchen, letzteres ein Gummi.

Die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende von Malaguti[1]) und Mulder[2]) schon gefundene Ameisensäure haben wir auf folgende Weise ebenfalls nachgewiesen: der durch Alkohol aus dem durch Abdampfen der abgesättigten Rohflüssigkeit erhaltenen Syrup gefällte flockig krystallinische Niederschlag löst sich zum Theil in Wasser und giebt bei dem Verdunsten schöne Krystalle von ameisensaurem Calcium, welche folgende Zahlen lieferten:

Berechnet.	Gefunden.			
Ca 30.77	30.97	31.01	31.05	30.78

und ebenfalls gab die Rohflüssigkeit ein Destillat, aus welchem mit Baryumcarbonat ein Salz mit 59.86 pCt. Baryum erhalten wurden, statt der von Baryumformiat verlangten 60.35 pCt. Da wir stets Ameisensäure, und dies auch beim genauesten Befolgen der Mulder'schen Vorschriften zur Glucinsäuredarstellung erhielten, so schliessen wir, dass Mulder in seinem mit Alkohol erhaltenen „apoglucinsauren Kalk" ebenfalls Ameisensäure gehabt hat[3]).

Leider sind Ameisensäure und Levulinsäure nicht die einzigen Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker, denn zugleich enstehen die oben angeführten braunen Substanzen, welche zuerst in der Flüssigkeit gelöst bleiben, nachher sich jedoch ausscheiden. Ferner blieb eine bedeutende Quantität Syrup nach dem Auskrystallisiren des levulinsauren Calciums oder nach dem Ausschütteln mit Aether und Entfernen des Schwefelsäureüberschusses mit Baryumcarbonat zurück, und erstarrte nach einiger Zeit zu einer Masse, welche von Traubenzucker nicht zu unterscheiden war, stark rechts drehte und Fehling'sche Lösung reducirte. Die bedeutende Menge dieses wiedererhaltenen Traubenzuckers liess als wahrscheinlich erscheinen, dass nicht diese Zuckerart, sondern die gleichzeitig mit ihr aus Rohrzucker entstehende Levulose unsere neue Säure geliefert habe; doch ist dies erst durch den directen Versuch zur Gewissheit geworden: 50 Gr. Traubenzucker lieferten mit 50 Gr. Schwefelsäure und 1000 Gr. Wasser bei

[1]) Ann. Chem. Pharm. 17, 52.

[2]) Journ. f. pract. Chem. 21, 219.

[3]) Ameisensäure entsteht auch bei Luftabschluss, denn beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kolben gaben 11 Gr. Zucker, 11 Gr. Schwefelsäure und 220 Gr. Wasser durch nachheriges Abdestilliren der von Schwefelsäure befreiten Lösung und Sättigen des Destillats mit Baryumcarbonat 0.72 Gr. fast reines ameisensaures Baryum, wodurch ein Einwand, den man aus Malaguti's Abhandlung gegen obige Gleichung machen könnte, entkräftet und Mulder's entgegengesetzte Angabe bestätigt wird.

Digitized by Google

viertägigem Erhitzen neben sehr geringer Huminbildung sehr viel leicht festwerdenden Syrup, aus welchem auf die gewöhnliche Weise zwar eine sehr geringe Menge eines gelbgefärbten Aetherauszuges gewonnen wurde, welche jedoch mit Silbernitrat kein Levulat, sondern nur amorphe Flocken gab und unbedeutende Reduction zeigte, so dass sich zwar huminartige Materie gebildet hat, jedoch Levulinsäure und Ameisensäure nicht in irgend erheblicher Menge aus Traubenzucker entstanden sind, ob jedoch sehr geringe Spuren sich gebildet haben, wollen wir bis jetzt nicht entscheiden.

Levulose haben wir nicht auf diese Weise behandelt, dagegen Inulin, welches bekanntlich mit Säuren leicht in Levulose übergeht: 11 Gr. Inulin aus Dahlien gaben auf analoge Weise mit fünfprocentiger Schwefelsäure gekocht, Abscheidung von viel Huminsubstanz, und nach dem Filtriren, Absättigen mit Kalk und Abdampfen erhielten wir einen braunen Syrup, aus dem Alkohol eine grosse Menge Krystalle abschied, welche aus Gyps und ameisensaurem Calcium bestanden. Das von dem Alkoholniederschlag abfiltrirte krystallisirte sehr leicht nach dem Verdunsten ähnlich dem Calciumlevulat und gab mit Silbernitrat Krystalle von levulinsaurem Silber ($< a = 99.5^0 < b$ und $c = 132.1^0$).

Berechnet.	Gefunden.
Ag 48.43 pCt.	48.63 48.89.

Es hat sich also ergeben, dass aus 11 Gr. Inulin nicht unbedeutende Mengen Levulat erhalten wurden, aus 50 Gr. Traubenzucker[1]) dagegen nichts, und hieraus folgt, dass von den beiden Zuckerarten, in welche Rohrzucker beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerfällt, es der Linksfruchtzucker ist, welcher Anlass zur Bildung von Levulinsäure, Ameisensäure (und Huminsubstanz) giebt, und somit ist die früher gegebene Erklärung bestätigt und folgende Gleichung der Ausdruck derselben:

$$C^{12}H^{22}O^{11} = C^6H^{12}O^6 + C^5H^8O^3 + CH^2O^2 + H^2O$$

Rohrzucker. Traubenz. Levulinsäure. Ameisensäure.

Da Levulinsäure wenig empfindlich gegen weitere Einwirkung von Säuren ist, wird die Huminsubstanz einer besonderen Reaction ihre Entstehung verdanken.

---

[1]) 200 Gr. Stärke lieferten mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls etwas Ameisensäure und, wie es scheint, Levulinsäure. Es ist dies bemerkenswerth und bietet vielleicht Aussicht zu näherer Erforschung der gemengten Natur der Stärke. Etwaige Furcht, dass die Methode der Stärkebestimmung, welche sich auf Ueberführung in Traubenzucker mittelst Erhitzens mit Schwefelsäure auf 100—110° gründet, durch Bildung von Levulinsäure u. s. w. unrichtig werden könne, wird wegen der geringen Menge der entstehenden Produkte, als nicht begründet zurückgewiesen werden können.

Digitized by Google

Nachdem die Levulinsäure abgeschieden und ihre Natur und Bildung näher studirt war, lag am nächsten zu entscheiden, wie sie sich (s. o.) zu der von Mulder mit Schwefelsäure erhaltenen Glucinsäure verhält. Mulder hat auf dieselbe Weise wie wir, durch Absättigen der Rohflüssigkeit mit Kreide und Abdampfen ein in Nadeln krystallisirtes Kalksalz, den sogenannten sauren glucinsauren Kalk erhalten, von dem er jedoch keine Analyse angiebt. Aus der (zuckerhaltigen) Mutterlauge erhielt er weiter durch Absättigen mit Kalkhydrat und Fällen mit Weingeist neutralen glucinsauren Kalk, der durch Behandeln mit Kohlensäure wieder in jenes übergehen soll. Das neutrale Salz ist, wie auch das Blei- und Silbersalz und die freie Säure, amorph und gummiartig.

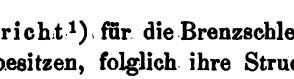
Es ist klar, dass Mulder's saurer glucinsaurer Kalk mit unserem levulinsauren Calcium identisch ist, nähere Untersuchung der übrigen von ihm beschriebenen Stoffe hat jedoch ergeben, dass dieselben in gar keiner Beziehung zu dem obigen Kalksalze stehen, und dass der sogenannte neutrale glucinsaure Kalk sein Dasein nur der Einwirkung des angewandten Kalkes auf den noch vorhandenen Traubenzucker verdankt, denn wir erhielten, als wir genau nach Mulder's Vorschrift die Mutterlauge von levulinsaurem (saurem glucinsaurem Mulder's) Calcium mit Kalkhydrat in sehr gelinder Wärme behandelt hatten, in der That Niederschläge mit Alkohol, welche Mulder's Beschreibung entsprachen, aber es gelang uns auf keine Weise, aus denselben ein krystallisirtes Salz zu gewinnen, und andererseits konnten wir aus unserem reinen levulinsauren Calcium mit Kalk und Alkohol nicht das amorphe basische Salz, sondern nur wieder unser Levulat bekommen. Ferner hätte in der alkoholischen Lösung, welche vom sogenannten basisch glucinsauren Calcium getrennt war, keine Levulinsäure mehr sein sollen, wenn sie, wie mit Mulder's Säure geschieht, als basisches Salz ausgefällt worden wäre; doch dem entgegen erhielten wir, als so der Zucker entfernt war, mit besonderer Leichtigkeit Krystalle von Calciumlevulat mit 13.39 pCt. Calcium und hieraus ein Silbersalz mit 48.65 pCt. Silber.

In Hinsicht der Constitution der Levulinsäure können wir bis jetzt wenig positives sagen, doch sind vielleicht einige Speculationen erlaubt, welche der Versuch später prüfen wird. Zuerst ergiebt sich aus ihrer Indifferenz gegen Brom, dass sie wahrscheinlich nicht zu den ungesättigten Verbindungen gehört. Zwei Atome Sauerstoff sind natürlich als Carboxyl vorhanden, das dritte kann als Hydroxyl, oder aber in aceton- oder äthylenoxydartiger Bildung darin enthalten sein.

Einige Fingerzeige könnte die Beziehung zur Brenzschleimsäure (deren Aldehyd, das Furfurol, bekanntlich auch der Einwirkung von Säuren auf Kohlenhydrate sein Dasein verdankt) bieten; sie möchte

Digitized by Google

eine der von Limpricht[1]) für die Brenzschleimsäure vorgeschlagenen analoge Lagerung besitzen, folglich ihre Structur durch



ausgedrückt werden [2]). Will man diese etwas ungewöhnliche Lagerung nicht zugestehen, muss man den Sauerstoff ketonartig gebunden annehmen und kommt so zu einer Homologen der Brenztraubensäure, denn eine nicht der aromatischen Reihe angehörige Säure, welche unzersetzt bei 250—260° destillirt, kann wohl nicht zugleich Carboxyl und Hydroxyl enthalten, und bei Existenz von aethylenoxydartig gebundenem Sauerstoff müsste sie sich energisch mit Salzsäure verbinden.

Göttingen, Agric.-chem. Laboratorium.

---

398. B. Aronheim: Ueber das Vorkommen von Allylalkohol unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes.

(Eingegangen am 17. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Dem rohen Holzgeist haftet gewöhnlich ein sehr penetranter Geruch nach ungesättigten Verbindungen hartnäckig an, und dieser lässt sich durch eine wiederholte Fractionirung nur mühsam in die letztsiedenden Antheile concentriren. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, sammelt sich in der nachdestillirenden wässrigen Flüssigkeit diese Verbindung und tritt, wie die Bromadditionsfähigkeit anzeigt, vorzüglich in den Antheilen auf, die ein specif. Gewicht von 76—78° Tralles zeigen. Destillirt man dieses Produkt wiederholt über Aetzkalk ab (nachdem man es längere Zeit mit demselben in Berührung gelassen), so erhält man ein bei 88—89° siedendes farbloses Liquidum, das man schon am Geruch als Allylalkohol erkennt. Dasselbe durfte ich trotz der Abweichung der Siedepunktsangaben anfangs für reinen Allylalkohol halten, da es diesen Siedepunkt beim Fractioniren nicht mehr änderte, und seine Derivate mit denen des Allylalkohols in allen Eigenschaften übereinstimmten. Es stellte sich jedoch bei den später angestellten Elementaranalysen heraus, dass dieser mit ungefähr einem Molekül Wasser siedende Allylalkohol nach völligem Entwässern, was nur sehr schwierig im Grossen gelingt, bei 96—97° siedet und also in allen Eigenschaften mit den Angaben von B. Tollens über die Eigenschaften des reinen Allylalkohols übereinstimmt.

[1]) Diese Berichte II, 211.

[2]) Von Limpricht und Delbrück (Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, 277) ist ebenfalls eine Säure $C^5 H^8 O^3$ erhalten worden.

Digitized by Google

Derselbe macht auch [1]), wie ich erwähnen muss, die hier bestätigte frappirende Angabe, dass der Siedepunkt des reinen Allylalkohols von 97° durch Wasserzusatz auf 88—89° herabsinkt. Von den Derivaten des Allylalkohols will ich zunächst das Bibromhydrin erwähnen, das, durch directes Bromiren mit Capillarheber dargestellt, bei 217° siedet und folgende Zahlen giebt, die seine Reinheit bekunden. Angewandt 0.6730 Gr. Subst., gefunden 1.1658 Gr. AgBr = 73.74 pCt. Brom. Die Formel $C^3H^6OBr^2$ verlangt 73.39 pCt. Brom.

Das mit Jodphosphor aus dem Allylalkohol erhaltene Allyljodid siedet bei 101° C., und dessen Quecksilberverbindung schmilzt bei 135° C.

Alle diese Verbindungen sind so charakteristisch, und die Eigenschaften des so erhaltenen Allylalkohols stimmen so völlig mit den Angaben von Tollens überein, dass ein Zweifel über die Natur dieses Alkohols nicht mehr auftauchen kann.

Chem. Laborat. d. Polytechn. Carlsruhe.

---

399. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure.

(Eingegangen am 19. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber diese Säure und Abkömmlinge liegen bis jetzt nur einige Angaben vor von Hugo Müller, Kolbe, Mewes, Wheeler und Hübner, da sie meistens nur als Zwischenstadium dient, um zur Malonsäure zu gelangen, weil aber vor Kurzem über die Darstellung dieser letzteren Säure in Händen einiger Chemiker Schwierigkeit entstanden ist, so habe ich mir die Cyanessigsäure erwählt, um ihre Darstellung und Eigenschaften, sodann ihre Ueberführung in Malonsäure etwas näher zu studiren. Die Säure wurde aus Chloressigäther erhalten, und zwar bei Berücksichtigung von einigen Bedingungen in fast quantitativer Menge.

Verhalten der Cyanessigsäure bei Erwärmung. Fast reine, nur etwas gelb gefärbte krystallisirte Cyanessigsäure, deren Stickstoffgehalt (15.9 pCt.) der geforderten Zahl (16.4 pCt.) ziemlich nahe kommt, entwickelt, nach Schmelzung gegen 80°, bei 165° Kohlensäure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die hauptsächlich aus Acetonitril besteht. Der zwischen 70° und 90° übergehende Theil erhält zwar etwas zu wenig Stickstoff (32.9 pCt.), giebt aber mit Kali unter Ammoniakentwicklung Essigsäure, die durch das Silbersalz bestimmt wurde.

Gefunden 64.41 pCt.; gefordert 64.45 pCt.

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 158, S. 104.

Digitized by Google

Cyanessigsäureäthyläther. Diese von Hugo Müller uns angegebene Verbindung stellte ich aus Cyanessigsäure, gelöst in Alkohol vermittelst Salzsäure dar. Unter diesen Umständen wird schon nach kurzer Zeit Chlorammonium, wahrscheinlicher aber Malonsäure, oder vielmehr daneben deren Aether gebildet; man fügt bald nach der Sättigung mit Salzsäure Wasser zu, hebt den Aether ab, und schüttelt aus dem wässrigen Theil nochmals mit Aether aus. Der Siedepunkt liegt etwa bei 207°; wenigstens stimmt dieser Theil im Stickstoffgehalt mit Cyanessigäther:

Gefunden 11.83 pCt.; gefordert 12.38 pCt.

Cyanacetamid. Cyanessigäther löst sich leicht in Ammoniak, während sich bei Eindampfung das Amid absetzt, das sich aus Alkokohol umkrystallisiren lässt. Es schmilzt bei 105° und ist theilweise unzersetzt flüchtig. Die Analyse gab:

Stickstoff 33.94 pCt.; gefordert 33.33 pCt.

Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure. Cyanessigsäure nimmt in wässriger Lösung in der Kälte ein Molekül Brom auf; bei gelinder Erwärmung tritt eine Reaction ein, wobei sich Kohlensäure und Bromwasserstoff entwickeln, während sich Bromammonium ausscheidet; Wasser fällt aus der erhaltenen Lösung ein schweres Oel von den Eigenschaften des Bromoforms aus, während die davon getrennte Flüssigkeit an Aether eine Säure abgiebt, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin; theilweise verläuft die Reaction also nach folgender Formel:

$$CH_2 . CN . COOH + 2(H_2O) + 3Br_2 = CHBr_3 + 2CO_2 + BrNH_4 + 2BrH.$$

Umwandlung von Cyanessigsäure in Malonsäure. Vermittelst Kali konnte ich unter gewissen Bedingungen bis zu 80 pCt. der theoretischen Ausbeute gelangen; einen Verlust hatte ich hierbei immer durch Bildung von Essigsäure, wahrscheinlich in folgender Art:

$$CH_2(CO_2K)_2 + KOH = CH_3 . CO_2K + CO_3K.$$

Um diese Schwierigkeit abzustellen habe ich die Beobachtung benutzt, dass Salzsäure im Stande ist Cyanessigsäure in Malonsäure überzuführen; die wässrige Lösung der ersten wird dazu mit Salzsäure gesättigt, wobei sich Chlorammonium ausscheidet; ich hoffe in dieser Weise die Ausbeute noch vergrössern zu können.

Die Untersuchung des Malonnitrils, das ich aus Malonsäureäthyläther darstellte, habe ich unterlassen, als ich sah, dass Hr. Osterland sich damit beschäftigt. Schliesslich will ich noch mittheilen, dass Natriumäthylat auf Malonsäureäther einwirkt, wahrscheinlich unter Ausscheidung von Natriummalonsäureäther, wovon ich mir für die Bildung der Homologen von Malonsäuren einige Resultate verspreche.

Utrecht, 17. October 1874.

Digitized by Google

400. N. Sokoloff und P. Latschinoff: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton.

(Eingegangen am 20. October, verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Nach Ablauf unserer Sommerferien zurückgekehrt, fanden wir die von Hofmann in der Sitzung der Berliner Akademie der Wissenschaft vom 16. März 1874 gemachte vorläufige Mittheilung über die Resultate, welche W. Heintz über Ammoniak-Derivate des Acetons erhielt. Den ganzen verflossenen Winter beschäftigten wir uns auch mit den Studien der Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton, und obgleich unsere Untersuchung noch lange nicht beendigt ist, so erlauben wir uns dennoch, der Gesellschaft folgende kurze Mittheilung zu machen, da die Resultate, welche wir erhalten haben, theilweise bestimmter sind als die, welche W. Heintz erhielt. Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Aceton ungefähr 8.5 pCt. (dem Gewichte nach) trockenes Ammoniakgas. Aceton-Ammoniak Städeler's bildet sich nicht. Das nach der Methode Péant de Saint Gilles gereinigte Aceton zerfällt nicht in Aldehyd und Methylamin, obgleich es uns leicht gelang, aus dem käuflichen Aceton Aldehyd als Aldehyd-Ammoniak zu erhalten und sogar quantitativ zu bestimmen (0.25 pCt. Aldehyd). Wenn man mit Ammoniak gesättigtes Aceton bei gewöhnlicher Temperatur ruhig stehen lässt und nach Verlauf von drei bis vier Wochen mit einer zur Bildung des sauren Salzes nöthigen Menge fein zerriebener Oxalsäure und dem genommenen Aceton gleicher Quantität Wasser versetzt, so bildet sich augenblicklich ein krystallinischer Niederschlag, der mittelst kochendem Alkohol (95°) sich sehr leicht in unlösliches oxalsaures Ammoniak und ein lösliches Salz der Base $C_6H_{13}NO$ trennen lässt. W. Heintz nennt diese Base Diacetonamin, wir glauben aber, dass sie besser Diacetonhydramin zu nennen ist. Aus 100 gr. Aceton erhält man auf diese Weise 40—50 gr. löslichen Salzes. Die acetonhaltige Mutterlauge wurde abgedampft und der Rückstand mit dem Alkohol, welcher schon bei Trennung des ersten Niederschlags gedient hatte, ausgekocht. Wir erhielten noch ungefähr 10 pCt. etwas gefärbten Diacetonhydraminsalzes. Bei weiterem Auskochen mit demselben Alkohol erhielten wir ein Gemisch von Salzen, aus dem wir, nach Ueberführung der Salze in die Platindoppelverbindungen, das Salz der Base $C_9H_{17}NO$ ausschieden. W. Heintz nennt diese Base Triacetonamin, wir glauben aber, dass sie besser Triacetonhydramin zu nennen ist. Die alkoholische Mutterlauge, welche keine Krystalle der angeführten Salze mehr ausschied, bildete, nach Entfernung des Alkohols, eine dunkelbraune theerartige Masse, welche beim Destilliren mit wässeriger Aetzkalilösung die Base $C_9H_{15}N$ gab, welche W. Heintz Acetonin nennt, wir glauben aber sie besser Triacetonamin zu nennen. — Ammoniak in Aether, Al-

Digitized by Google

kohol oder Wasser aufgelöst, wirkt auf das Aceton ganz gleich wie in trockenem Zustande. Der grösste Theil des von uns verarbeiteten Produkts war auf eben beschriebene Weise dargestellt, es scheint uns aber besser, wässeriges Ammoniak anzuwenden. — Unsere Untersuchung begannen wir auch mit dem Studium der Wirkung des Ammoniaks auf Aceton bei erhöhten Temperaturen: bei der Siedetemperatur des Acetons erhielten wir eine geringe Menge der ersten Base; bei Erwärmung in zugeschmolzenen Röhren bis 100° hängt die Reaction von der Dauer der Erwärmung ab: nach 24 Stunden fanden wir kein Diacetonhydramin. Wir glauben, dass man auf diese Weise sehr schnell und bequem die letzte Base bereiten kann, welche bei Zusatz von Wasser zum Produkte der Reaction sich als Oelschicht abscheidet.

Die oben von uns angegebene Art zu verfahren lässt zur Darstellung des Diacetonhydramins nichts zu wünschen übrig, darum haben wir diese Base etwas näher untersucht. Saures oxalsaures Diacetonhydramin löst sich sehr leicht in heissem Wasser, ziemlich schwer in kalten. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet es sich in langen (bis 150 Millimeter Länge und über 1 Centimeter Dicke, wenn man etwa 100 Gr. Salz auf einmal auflöst) prismatischen, monoklinoedrischen Krystallen aus. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung in der Kälte bilden sich prachtvolle, grosse, gutausgebildete Krystalle. Kochender Alkohol löst es auch ziemlich leicht und lässt es beim Erkalten fast vollständig niederfallen. Das Salz hat die Zusammensetzung: $(C_6H_{13}NO + C_2H_2O_4) + H_2O$.

	Gefunden.		Berechnet.
H_2O	im Mittel	8.09 pCt.	8.07 pCt.
$C_2H_2O_4$	im trock. Salz	44.07 -	43.90 -

Das Salz ist luftbeständig. Im luftleeren Raume, auch bei 100°, verliert es sein Wasser vollständig; bei der letzten Temperatur beginnt es sich langsam zu zersetzen. Neutrales oxalsaures Diacetonhydramin löst sich in kochendem Alkohol, jedoch etwas schwerer, als das saure Salz; in kaltem Alkohol ist es fast ganz unlöslich, in Wasser, selbst in kaltem, löst es sich sehr leicht auf. Aus wässeriger Lösung im luftleeren Raume scheidet es sich in dünnen, monoklinoedrischen Tafeln aus, die folgende Zusammensetzung haben:

$$(C_6H_{13}NO)_2 + C_2H_2O_4.$$

	Gefunden.	Berechnet.
$C_2H_2O_4$	im Mittel 28.25 pCt.	28.13 pCt.
C	52.45 -	52.50 -
H	8.84 -	8.75 -
N	8.61 -	8.75 -

Bei 100° ist dies Salz unveränderlich. Chlorwasserstoffsaures Diacetonhydramin ist sehr leicht löslich in Alkohol, be-

Digitized by Google

sonders aber in Wasser, sogar in der Kälte. Bei langsamer Abdampfung dieser Lösungen im Exsiccator, namentlich der alkoholischen, scheidet sich das Salz in gut ausgebildeten, ziemlich grossen, rhombischen Prismen aus, welche sich bei 100° nicht zersetzen und folgende Zusammensetzung haben:

$$C_6H_{13}NO + HCl.$$

	Gefunden.	Berechnet.
C	47.30 pCt.	47.52 pCt.
H	9.37 -	9.24 -
HCl	24.25 -	24.09 -

Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, beim Abkühlen der Lösung scheiden sich zerbrechliche, rothbraune, prismatische Krystalle aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus schwachem Alkohol oder aus Wasser scheidet es sich mit zwei Molekülen Wasser aus. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung in der Kälte scheidet es sich in prachtvollen, orangerothen, luftbeständigen, monoklinoedrischen Prismen aus. Ihre Zusammensetzung ist:

$$[(C_6H_{13}NO + HCl)_2 + PtCl_4] + 2H_2O.$$

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O im Mittel	5.26 pCt.	5.30 pCt.
Pt im trock. Salz	30.57 -	30.59 -
N -	4.53 -	4.35 -

Bei gewöhnlichem Druck und Temperatur über Schwefelsäure verlieren sie sehr leicht ihr Krystallwasser, ebenso bei 100°, ohne sich zu zersetzen. Das Ammoniak wirkt auf die wässerige Lösung des Salzes unter Erwärmen und Verschwinden des Ammoniakgeruchs; Platin-Salmiak bildet sich dabei nicht (oder wenig davon); das in Wasser sehr lösliche Produkt scheint mehr als eine Verbindung zu enthalten. Alkohol unter dem Einfluss des Sonnenlichtes wirkt auch auf das Salz. Die wässerige Lösung der neugebildeten Verbindung giebt beim Verdunsten in der Kälte gut ausgebildete Krystalle und zersetzt sich beim Kochen unter Ausscheidung des Platinschwarzes; in alkoholischer Lösung geht diese Zersetzung noch viel leichter von Statten. Das neutrale schwefelsaure Salz ist sehr leicht in Alkohol löslich, noch leichter in Wasser; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in der Kälte scheidet es sich in monoklinoedrischen Krystallen aus, welche kein Wasser enthalten und bei 100° sich nicht zersetzen.

Die Formel $(C_6H_{13}NO)_2 + H_2SO_4$ verlangt:

H_2SO_4 29.88 pCt. Gefunden 30.03 pCt.

Das pikrinsaure Salz ist ziemlich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich. Beim Abkühlen der warmen Lösung scheiden sich mehrere Centimeter lange, luftbeständige, goldgelbe Nadeln aus. Bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser, ohne sich zu zer-

Digitized by Google

setzen; ihre wässerige Lösung zersetzt sich aber langsam beim Kochen. Die Zusammensetzung ist:

$$[C_6 H_{13} NO + C_6 H_3 (NO_2)_3 O] + H_2 O.$$

$H_2 O$ Gefunden 5.07 pCt. Berechnet 4.97 pCt.

Bei Einwirkung von salpetrigsaurem Kali geben die Salze des Diacetonhydramins Mesityloxyd. Bei Ausscheidung des freien Diacetonhydramins aus den wässerigen Lösungen seiner Salze durch Basen zersetzt es sich augenblicklich, selbst in der Kälte, in Ammoniak und Mesityloxyd, obgleich dieser Zersetzung nicht die ganze Quantität desselben unterliegt; bei Destillation seiner wässerigen Lösungen aber zersetzt es sich vollständig. Es regenerirt sich jedoch sehr leicht bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Mesityloxyd, wovon wir uns durch directen Versuch überzeugt haben. Was W. Heintz für freie Base hielt, ist Mesityloxyd. — Von den zwei anderen Basen haben wir nur folgende Verbindungen erhalten:

Das Platindoppelsalz des Triacetonhydramins bildet ziemlich grosse, aber schlecht ausgebildete Krystalle von heller, orangegelber Farbe, ziemlich leicht löslich, selbst in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, selbst in kochendem. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes (getrocknet bei 121°) ist:

$$(C_9 H_{17} NO + HCl)_2 + PtCl_4.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	27.54 pCt.	27.39 pCt.
N	4.04 -	3.87 -
C	29.15 -	29.88 -
H	5.19 -	4.98 -

Das Platindoppelsalz des Triacetonamins, von rothbrauner Farbe, ist fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in kochendem. Die in der Kälte gesättigte Lösung ist schwach gelb gefärbt, wenn das Salz rein ist. Wir haben es nie in einzelnen grossen Krystallen erhalten, sondern immer in kleinen; aus der Lösung, die Salzsäure im Ueberschuss enthielt, schied es sich in der Kälte in Krusten oder grossen Aggregaten ab. Die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes (getrocknet bei 125°) ist:

$$(C_9 H_{15} N + HCl)_2 + PtCl_4.$$

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	28.82 pCt.	28.82 pCt.
N	4.08 -	4.06 -

Da mit dem Gegenstande dieser Untersuchung auch W. Heintz beschäftigt ist, so werden wir in der Folge nur das Studium der Wirkung des Ammoniaks, ebenso des Alkohols und Lichtes auf das Platinsalz des Diacetonhydramins fortsetzen. Abgesehen von dem Interesse, welches diese Reactionen für uns haben, ist das dazu nöthige Material bei uns schon fertig.

Digitized by Google

401. Karl Heumann: Ueber einige Verbindungen des Schwefelquecksilbers.

(Eingegangen am 20. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wie früher berichtet[1]) wurde von mir bei dem Versuch, Zinnober auf nassem Wege durch Kupferpulver zu entschwefeln, ein schwarzes Produkt erhalten, welches ein Gemenge von Schwefelkupfer, unverändertem Kupferpulver und metallischem Quecksilber war. Damals führte ich an, dass heisse, mässig verdünnte Salpetersäure zunächst Kupfer und Quecksilber löste, während ein dunkles Pulver und metallisches Quecksilber in kleinen Kügelchen zurückblieben, und dass der Rückstand, wenn letztere durch fortgesetztes Kochen mit Salpetersäure gelöst sind, seine Farbe fast plötzlich in Weiss umändert. Der so entstandene weisse Körper interessirte mich durch sein Verhalten gegen Ammoniak und Alkalien, da er in Berührung mit diesen Reagentien sofort tiefschwarz wurde, hierauf aber beim Kochen mit Salpetersäure allem Anschein nach mit seinen früheren Eigenschaften regenerirt werden konnte.

Genauere Untersuchung dieser Verbindung zeigte nun, dass dieselbe identisch ist mit dem weissen Niederschlag, welchen eine geringe Menge Schwefelwasserstoff in der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hervorbringt. Der so erhaltene Körper besitzt bekanntlich die Zusammensetzung: $2HgS.Hg(NO_3)_2$ und lässt sich auch durch Digestion von frisch gefälltem Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung des genannten Quecksilbersalzes darstellen. Durch die Untersuchungen Palm's[2]) und Barfoed's[3]), welche Chemiker sich eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt haben, sind uns noch eine Reihe analog zusammengesetzter Niederschläge bekannt geworden, die als Verbindungen des Quecksilbersulfids mit verschiedenen Salzen desselben Metalls anzusehen sind.

Das Schwarzwerden dieser Niederschläge durch Alkalien beruht auf der Abscheidung von Schwefelquecksilber. Die oben erwähnte weisse Verbindung wird durch Uebergiessen mit Natronlauge im ersten Moment gelb, dann braun und endlich schwarz; beim Erwärmen sind diese Zwischenstufen jedoch kaum wahrzunehmen. Die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit enthält salpetersaures Natrium, während der Bodensatz ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. HgO ist. Verdünnte Säuren lösen Letzteres auf; kocht man aber einige Zeit mit wenig concentrirterer Salpetersäure, so wirkt das entstandene salpetersaure Quecksilberoxyd auf das abgeschiedene Schwefelqueck-

[1]) Diese Berichte VII, S. 752 u. Annal. Chem. Pharm. Bd. 173, 21.

[2]) Jahresber. f. Ch. 1863 u. Pharm. Zeitschrift f. Russland I, 120, welche mir leider nicht zur Verfügung stand.

[3]) Journ. f. pr. Chem. 1864. I, 230.

Digitized by Google

silber und erzeugt wiederum jene weisse Verbindung, welche durch Alkalien geschwärzt wird.

Somit ist die Frage über die beobachtete Regenerirung dieses Körpers beantwortet. Das erste Entstehen desselben, durch Kochen jenes schwarzen Entschwefelungsproduktes des Zinnobers mit Salpetersäure, beruht dagegen auf der Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welches durch Lösen des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers gebildet wurde, auf das noch vorhandene Schwefelkupfer. Diese beiden Körper setzen sich, wie bekannt, um in die mehrerwähnte weisse Verbindnng und in sich lösendes, salpetersaures Kupfer.

Ausser den weissen, durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf amorphes schwarzes Schwefelquecksilber zu erhaltenden Verbindungen, hat Palm noch die Existenz ähnlich zusammengesetzter, aber rother Additionsprodukte des Zinnobers zu Quecksilbersalzen behauptet und angegeben[1]), dass durch mehrstündige Digestion sehr fein präparirten Zinnobers mit concentrirten Lösungen von $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgSO_4$, $Hg(C_2H_3O_2)_2$ etc. mehr oder weniger fahlrothe Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung entstünden.

Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme zulassen, der krystallisirte Zustand des Zinnobers dauere selbst in dessen chemischen Verbindungen noch fort, so wäre die Existenz jener rothen Körper, welche Palm als durchaus nicht identisch mit den aus amorphem Schwefelquecksilber bereiteten beschreibt, der sicherste Beweis dafür, dass Zinnober und schwarzes Quecksilbersulfid nicht nur durch äussere physikalische Eigenschaften, sondern auch in ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden sind; mit anderen Worten, dass sie, wie ihre Verbindungen, polymere Körper sind. Nur eine ganz besondere Art von Isomerie wäre noch denkbar, wenn nämlich das Schwefelquecksilber in der einen Form aus zweiwerthigem Hg und zweiwerthigem S, in der anderen aber aus Schwefel und Quecksilber von einer sonstigen, aber gleichen Werthigkeit gebildet würde.

Palm's Angabe bezüglich der Verbindung des Zinnobers mit salpetersaurem Quecksilberoxyd wurde bereits einmal von Barfoed[2]) in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung in Zweifel gezogen; denn durch genügend lange Digestion erhielt er aus Zinnober schliesslich dieselbe weisse Verbindung wie aus schwarzem HgS. Meine Versuche bestätigen vollkommen Barfoed's Resultat und beweisen ferner, dass auch essigsaures Quecksilberoxyd durch Kochen den Zinnober in die bekannte lösliche Verbindung überführt, welche sich aus gefälltem HgS so leicht erhalten lässt. Während es mir, selbst durch sehr

[1]) Jahresber. f. Chemie 1863 u. Pharm. Zeitschr. f. Russland I, 120.
[2]) Journ. f. pr. Ch. 1864, 280.

Digitized by Google

lange fortgesetztes Kochen, nicht gelang, den Zinnober durch Quecksilberchlorid in ein weisses Pulver zu verwandeln, gab derselbe mit Quecksilbersulfatlösung doch nach mehrstündiger Einwirkung der siedenden Flüssigkeit ein weisses Produkt, das aus lauter mikroskopisch kleinen Nädelchen bestand und dieselben Reactionen zeigte, wie der aus schwarzem Schwefelquecksilber erhaltene Körper.

Dass im Anfang der Einwirkung vielleicht doch, wenn auch vorübergehend, rothe Verbindungen entständen, ist deshalb unwahrscheinlich, weil das Digestionsprodukt, so lange es noch rothgefärbt ist, bei der Zerlegung durch Natriumhydrat ein schwarzes Gemenge von Quecksilberoxyd mit amorphem Schwefelquecksilber liefert, welches beim Auflösen in verdünntem Königswasser stets schwerer löslichen Zinnober hinterlässt, der erst durch fortgesetztes Kochen vollständig oxydirt wird. Ist das Digestionsprodukt dagegen rein weiss, so bleibt nach der Zersetzung durch Natronlauge beim Auflösen in Königswasser kein Zinnober zurück; ein Beweis also, dass die Wirkung des Quecksilbersalzes noch nicht beendet und unangegriffener Zinnober noch vorhanden ist, so lange das Produkt eine röthliche Farbe zeigt.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, Oct. 1874.

---

402. Karl Heumann: Einwirkung des Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber.

(Eingegangen am 20. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Mit Recht liess sich vermuthen, dass das eigenthümliche Vermögen des Quecksilbersulfids sich mit Quecksilbersalzen direct additionell zu vereinigen, auch gestatten würde, Verbindungen desselben mit anderen Metallsalzen herzustellen.

Als dem Quecksilberchlorid nahestehend wählte ich das Kupferchlorid, dessen Lösung aber selbst bei längerem Kochen keine Wirkung auf rothes oder schwarzes Schwefelquecksilber ausübte; als ich jedoch concentrirte Salzsäure zufügte, um die etwaige Bildung von Kupferchlorür zu unterstützen, entstand sehr schnell ein brillant orangegelbes Pulver, während die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe annahm. Letztere wurde in der That durch Kupferchlorür verursacht, welches sich in dem überschüssigen Kupferchlorid mit jener Farbe löste.

Der gelbe Niederschlag enthält viel Schwefel beigemengt, kann aber durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff leicht von demselben befreit werden. Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

Hg . Cu . S . Cl.

Digitized by Google

Berechnet.		Gefunden.	
Hg	60.44	Hg	60.15
Cu	19.16	Cu	19.01
S	9.67	S	9.85
Cl	10.72	Cl	11.00
	99.99		100.01.

Die Analogie der Bildungsweise und der Reactionen dieses Körpers mit den oben erwähnten Quecksilberverbindungen und speciell mit dem aus Quecksilberchlorid und -sulfid erhaltenen Produkt veranlasst mich jedoch, die durch die Analyse gefundene Formel zu verdoppeln. Der gelbe Körper kann hiernach entweder als eine molekulare Anlagerung nach der Formel $2\,HgS.Cu_2Cl_2$ betrachtet werden, oder es kommt ihm folgende Constitution zu:

$$\begin{cases} Hg - S - Cu - Cl \\ Hg - S - Cu - Cl; \end{cases}$$

durch die Zersetzungen habe ich dieselbe bestätigt gefunden. Das Entstehen dieser Verbindung lässt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$3\,HgS + 2\,CuCl_2 = Hg_2S_2Cu_2Cl_2 + HgCl_2 + S.$$

In der That wird bei der Reaction Schwefel abgeschieden, während Quecksilberchlorid in der Lösung nachgewiesen werden konnte. Das Auftreten von Kupferchlorür ist wohl zum Theil durch eine anderweite Umsetzung nach der Gleichung $HgS + 2\,CuCl_2 = HgCl_2 + Cu_2Cl_2 + S$ begründet, zum Theil aber jedenfalls auch durch die secundäre Wirkung, welche nachgewiesenermassen Kupferchlorid auf den bereits fertig gebildeten gelben Körper ausübt.

Concentrirte Salzsäure, von der die gelbe Verbindung in der Kälte nicht angegriffen wird, löst beim Kochen Cu_2Cl_2 und $HgCl_2$, wobei deutlich geringe Entwicklung von Schwefelwasserstoff wahrgenommen wurde. Verdünnte Schwefelsäure verändert selbst in der Siedhitze den Körper in keiner Weise; nur kochende concentrirte Säure zersetzt denselben unter Entwicklung von HCl und SO_2. Hierbei bleibt ein glänzend weisser Rückstand, aus welchem durch Wasser alles Kupfer als Sulfat ausgezogen werden kann. Der weisse, noch nicht analysirte, unlösliche Rest, ist eine jener Verbindungen des Schwefelquecksilbers mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd; denn er zeigt alle Reactionen dieser Körper.

Natriumhydrat färbt obige gelbe Verbindung, insbesondere beim Erwärmen, tief schwarz, und während alles Chlor in Lösung geht und Sauerstoff an seine Stelle tritt, resultirt ein Gemenge von 2 Mol. HgS auf 1 Mol. Cu_2O. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst beim Erwärmen mit diesem Gemisch nur wenig Kupfer; auffallender Weise aber viel Quecksilber, während doch Schwefelquecksilber für sich nicht von verdünnter Salzsäure gelöst wird. Dies setzt voraus, dass

Digitized by Google

Quecksilberoxyd in dem schwarzen Niederschlag enthalten ist, und dass also der orangegelben Verbindung obige Constitution unmöglich zukommen würde, weil aus derselben sich nicht erklären lässt, wie in Folge der Ersetzung von 2 At. Chlor durch 1 At. Sauerstoff Quecksilberoxyd entstehen kann. Dass dieser Widerspruch indess nur ein scheinbarer ist, und die angenommene Constitutionsformel durch die erwähnte Thatsache nicht irritirt wird, ergiebt sich aus folgendem Versuch.

Gefälltes und ausgewaschenes Schwefelquecksilber wird mit ebenso behandeltem Kupferoxydul und etwas Wasser gemengt und gelinde erwärmt. Alsbald findet Reaction statt, die Farbe des Gemischs ändert sich, wird dunkler, und Salzsäure zieht nun vorzugsweise Quecksilber aus, während Kupfersulfür zurückbleibt. Es ist also eine Zersetzung eingetreten nach der Gleichung

$$HgS + Cu_2O = Cu_2S + HgO.$$

Dies ist auch der Vorgang, welcher bei der Zerlegung des gelben Körpers durch Natriumhydrat und hierauf folgendes Erwärmen mit Salzsäure stattfand.

Das Gemenge von 2 Mol. HgS und 1 Mol. Cu_2O tauscht alsbald seine Bestandtheile aus und liefert ein Gemisch von $HgO + HgS + Cu_2S$; kein Wunder also, dass Chlorwasserstoff nun hieraus Quecksilberoxyd auflöste, obwohl der Niederschlag ursprünglich alles Quecksilber als Sulfid enthalten hatte.

Schliesslich noch die Bemerkung, dass die mehrfach erwähnte gelbe Verbindung fast ebenso leicht aus Zinnober wie aus gefälltem Schwefelquecksilber erhalten werden kann, dass aber durch Digestion von Kupfersulfür oder -sulfid mit Quecksilberchlorid, wie schon bekannt, nur der weisse Körper $2\,HgS\,.\,HgCl_2$ entsteht. Demnach lässt sich auf diesem Weg keine kupferhaltige Doppelverbindung erzeugen, wie aus Schwefelquecksilber und Kupferchlorid.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, October 1874.

---

403. H. Limpricht: Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 21. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die von Gerver[1]) ausgeführte Untersuchung der Orthotoluidinsulfosäure liefert noch nicht genügende Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Structurformel und machte eine Wiederaufnahme der Versuche wünschenswerth. Erst in diesem Sommer gelangte ich wieder in Besitz von einigen 100 Gr. Orthotoluidin und veranlasste Hrn. Pagel,

[1]) Annalen der Chemie 169, 373.

Digitized by Google

die daraus dargestellte Sulfosäure nochmals in dieser Richtung zu bearbeiten. Die gewonnenen Resultate haben die Aufgabe zwar noch nicht gelöst, aber der Lösung doch wesentlich näher geführt.

Die Orthotoluidinsulfosäure wurde sowohl durch Erhitzen des Orthotoluidins mit rauchender Schwefelsäure, als auch des äthylschwefelsauren Orthotoluidins auf 200° dargestellt und die Identität der nach beiden Methoden entstehenden Säuren festgestellt. — Hier ist noch ein aus einem Schreibfehler Gerver's abzuleitender Irrthum zu berichtigen: Die Formel des orthotoluidinsulfosauren Bariums ist nicht, wie Gerver angiebt, $[C_7 H_8 NSO_3]_2 Ba, 3 H_2 O$, sondern

$$[C_7 H_8 NSO_3]_2 Ba, 7 H_2 O,$$

und zu Zahlen, welche dieser letzten Formel entsprechen, gelangt man auch, wenn man für 1.904 Gr., die Gerver zur Krystallwasserbestimmung des Salzes angewandt haben will, 0.904 Gr. setzt.

Die Orthotoluidinsulfosäure wurde in die Diazoverbindung und diese in die Bromsulfotoluolsäure übergeführt.

Bromsulfotoluolsäure. Sehr leicht lösliche sechsseitige Blättchen.

Kaliumsalz $C_7 H_6 Br SO_3 K, H_2 O$. In Wasser und Weingeist leicht lösliche Blättchen.

Bariumsalz $[C^7 H^6 Br SO_3]_2 Ba, \frac{1}{2} H_2 O$. Warzige Krystalle.

Calciumsalz $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Ca, H_2 O$. Sternförmig vereinigte Blättchen.

Bleisalz $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Pb, 2 H_2 O$. Zu Warzen vereinigte kurze Nadeln.

Kupfersalz $[C_7 H_6 Br SO_3]_2 Cu, 3 H_2 O$. Mikroskopische Tafeln.

Chlorür. Gefiederte Krystalle, die bei 53° schmelzen.

Amid. Je nach den Lösungsmitteln, aus denen es krystallisirt, lange Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Krystallisationen zwischen 134° und 137° lag.

Die von Hübner und Post[1]) untersuchte Orthobrommetasulfotoluolsäure lieferte ein Chlorür und Amid, welche nach der Beschreibung mit den von mir untersuchten übereinstimmten; aber der Krystallwassergehalt der meisten Salze wurde anders gefunden.

Aus der Bromsulfotoluolsäure wurde durch Behandlung mit Natriumamalgam das Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht und eine

Sulfotoluolsäure gewonnen, die beim Eindampfen der Lösung als krystallinisch erstarrender Syrup zurückblieb. Die Salze waren alle leicht löslich.

Kaliumsalz $C_7 H_7 SO_3 K, 2 H_2 O$. Aus Alkohol dünne hygroskopische Blättchen.

Bariumsalz $[C_7 H_7 SO_3]_2 Ba, 2 H_2 O$. Kleine Warzen.

---

[1]) Annalen der Chemie 169, 34.

Digitized by Google

Bleisalz $[C_7 H_7 SO_3]_2 Pb, 2 H_2 O$. Kurze zu Warzen vereinigte Nadeln.

Chlorür. Nicht krystallisirendes Oel.

Amid. Ziemlich grosse Blätter, bei 104° schmelzend.

Aus der Orthobrommetasulfotoluolsäure von Hübner und Post erhielt Müller [1]) die Metasulfotoluolsäure, welche mit der hier beschriebenen Säure identisch erklärt werden müsste, wenn sich nicht eine Differenz im Schmelzpunkte des Amids fände, den Müller bei 90—91° liegend fand.

Derselbe Chemiker verwandelte die Bromsulfotoluolsäure in die Nitrobromsulfotoluolsäure, deren

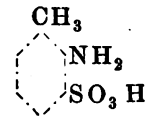
Bariumsalz $[C_7 H_5 Br NO_2 SO_3]_2 Ba, 2 H_2 O$ zusammengesetzt war. Bei gleicher Behandlung erhielt Pagel aus seiner Säure ein nitrobromsulfotoluolsaures Barium von derselben Zusammensetzung.

Diese Nitrosäure wurde in die

Amidosäure übergeführt, die in mikroskopischen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirte und deren

Bariumsalz $[C_7 H_5 Br NH_2 SO_3]_2 Ba, H_2 O$ in Nadeln anschoss.

Am meisten Wahrscheinlichkeit hat nach den vorstehenden Untersuchungen die Annahme, dass die aus Orthotoluidin und Schwefelsäure sich bildende Säure Orthotoluidinmetasulfosäure



ist, und dass die hiermit nicht im Einklang stehenden Thatsachen auf Beobachtungsfehlern beruhen, die bei nochmaliger, mit genügendem Material ausgeführter sorgfältiger Prüfung schwinden werden.

Pagel hat auch die von Weckwarth [2]) beschriebene Diazoverbindung der Paramidoorthosulfotoluolsäure, welche beim Auflösen letzterer in rauchender Salpetersäure sich bildet, untersucht. Es ist nicht anzurathen, sie im Sommer darzustellen, weil nur in sehr niedriger Temperatur keine Zersetzung der salpetersauren Lösung eintritt.

Aus der Nitrodiazoverbindung entsteht beim Kochen mit absolutem Alkohol unter dem Ueberdruck einer 250 Mm. hohen Quecksilbersäule die

Nitrosulfotoluolsäure, die in sternförmig gruppirten, sehr leicht löslichen Nadeln krystallisirt. Ihr

Bariumsalz $[C_7 H_6 NO_2 SO_3]_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$ bildet schön roth gefärbte, büschelförmig vereinigte Nadeln.

---

[1]) Annalen der Chemie 169, 47.

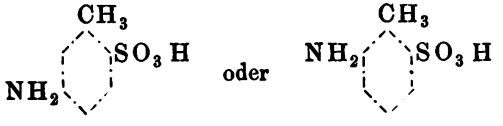
[2]) Annalen der Chemie 172, 202.

Digitized by Google

Durch Reduction mit Schwefelammonium wird sie in Amidosulfotoluolsäure verwandelt, welche in schwer löslichen kleinen Nadeln auftritt und deren

Bariumsalz $[C_7 H_6 NH_2 SO_3]_2 Ba, 2\frac{1}{2} H_2 O$ in leicht löslichen kleinen Prismen anschiesst.

Diese Amidosäure ist verschieden von allen bekannten isomerischen Verbindungen, daher ihre Structur



sein muss.

Zugleich mit der Nitrodiazoverbindung und zuweilen in vorherrschender Menge entsteht eine

Dinitrodiazoverbindung $C_6 H \begin{cases} CH_3 \\ N \\ SO_3 \\ (NO_2)_2 \end{cases} > N$, welche in sehr wenig beständigen, gelben Krystallen aus der salpetersauren Lösung der Paramidoorthosulfotoluolsäure sich abscheidet.

Die in diesen Berichten (Bd. VII, S. 451) von mir mitgetheilte Beobachtung Weckwarth's, dass beim Kochen der Metabromorthosulfotoluolsäure das Brom als Bromsilber abgeschieden wird und eine Kresolsulfosäure entsteht, ist ebenfalls von Pagel genauer geprüft. Die Abscheidung von Bromsilber hat seine Richtigkeit, aber trotz vielfach modificirter Versuche gelang es nicht, der Kresolsulfosäure habhaft zu werden. — Hayduck hat dieselben Versuche mit den gebromten Sulfotoluolsäuren, die sich von der Orthoamidoparasulfotoluolsäure ableiten, ausgeführt, konnte jedoch die Abscheidung von Bromsilber nicht constatiren.

Greifswald, den 20. October 1874.

---

404. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber den Zusammenhang substituirter Benzole und Phenole.

(Eingegangen am 23. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Es lagen bis jetzt keine Versuche vor, welche erkennen liessen, in welcher Beziehung die verschiedenen Chlornitrobenzole und die daraus entstehenden Chloraniline zu den Chlorphenolen, Dichlorbenzolen u. s. w. stehen. Für die Theorie aromatischer Verbindungen sind diese Verhältnisse aber von grösster Bedeutung,

Digitized by Google

namentlich in Beziehung auf die Verknüpfung der Benzolderivate mit denen der Benzoesäure. Wir haben daher schon vor längerer Zeit eine darauf bezügliche Untersuchung begonnen und in einem vorläufigen Resultat [1]) mitgetheilt, dass das gewöhnliche Chloranilin, mit salpetriger Säure behandelt, ein festes Chlorphenol liefert, welches mit dem damals allein bekannten Chlorphenol übereinzustimmen scheine. Um die Identität aber endgültig festzustellen, bedurfte es eingehender Vergleichungen, und diese haben uns nun die völlige Identität erwiesen.

In der letzten Zeit sind von verschiedenen Seiten Versuche in der gleichen Richtung veröffentlicht worden, und wir theilen deshalb unsere bisherigen Beobachtungen mit, damit nicht mit unnützen Wiederholungen Zeit und Mühe verloren werde.

I. Para-Reihe. 1) Para-Chloranilin p $C_6 H_4 Cl . NH_2$ ist die gewöhnliche, bereits von Hofmann ausführlich untersuchte, feste Modification. Man bereitet es am bequemsten durch Reduciren vom festen p-Chlornitrobenzol (Schm. 83°) mit Zinn und Salzsäure. Es schmilzt bei 69—70° und siedet bei 230—231° (Thermometer ganz im Dampf). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt 65° angegeben, allein dies bezieht sich auf nicht völlig reine Substanz. Das sublimirte Chloranilin schmilzt bei 70—71°. Sein schwefelsaures Salz ist ausgezeichnet durch seine geringe Löslichkeit in kaltem Wasser. — Vom salpetersauren Salz lösen 100 Theile $H_2 O$ bei 125° 6.74 Theile.

Die Salze sind ziemlich beständig; beim Kochen mit Wasser wird nur ein geringer Theil zersetzt.

2) p-Chlorphenol. p-Chloranilin wurde in das schwefelsaure Diazosalz umgewandelt und dieses durch Kochen mit Wasser zersetzt. Das erhaltene p-Chlorphenol schmolz bei 37° und siedete bei 217°.

Von seinen Derivaten stellten wir den Methyl- und Aethyläther dar. Ersterer ist flüssig, siedet bei 198—202° und erstarrt nicht bei — 18°. Derselbe Körper entsteht wahrscheinlich aus Anisol und PCl_5 (Henry, diese Ber. II, 710). — Der Aethyläther schmilzt bei 21° und siedet bei 210—212°. Verdünnte Salpetersäure gab mit unserem Chlorphenol das bei + 86.5° schmelzende Nitrochlorphenol.

Mit Vitriolöl erhielten wir eine Sulfosäure, deren Kalisalz in langen, spiessigen Krystallen anschoss. Formel $C_6 H_4 Cl SO_4 K + 2 H_2 O$, übereinstimmend mit der α-Säure von Petersen und Baehr-Predari.

Wir führten alle Versuche parallel aus, sowohl mit unserem, als mit durch directe Chlorirung dargestellten Chlorphenol. Die Körper verhielten sich vollkommen übereinstimmend [2]).

3) p-Dichlorbenzol erhält man aus p-Chlorphenol und PCl_5.

---

[1]) Beilstein und Kuhlberg, diese Berichte V, 248.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 157, 121.

Digitized by Google

Der Körper ist identisch mit dem durch directe Chlorirung des Benzols dargestellten Dichlorbenzol. Schmelzpunkt: 53°, Siedepunkt: 172°. Dieses Resultat stimmt überein mit den Beobachtungen von Kekulé und Barbaglia[1]), welche aus p-Phenolsulfosäure und PCl_5 sowohl p-Chlorphenol, als p-Dichlorbenzol erhielten.

4) p-Chlorjodbenzol aus schwefelsaurem p-Chlordiazobenzol und HJ bereitet, krystallisirt aus Alkohol in blendendweissen, grossen Blättern. Schmelzpunkt: 56—57°, Siedepunkt: 226—227°.

II. Ortho-Reihe. 1) o-Chlornitrobenzol ist die beim Nitriren von Chlorbenzol C_6H_5Cl, neben festem $C_6H_4ClNO_2$, entstehende flüssige Modification. Schmilzt (nach Jungfleisch) bei 15° und siedet bei 243°.

2) o-Chloranilin. Wir haben uns nicht bemüht, flüssiges $C_6H_4ClNO_2$ rein darzustellen, da wir es vorzogen, die viel bequemere Trennung des flüssigen Chloranilins vom festen vorzunehmen. Reducirt man flüssiges $C_6H_4ClNO_2$, wie es durch Absaugen und Krystallisiren als Nebenproduct erhalten wird, mit Zinn und Salzsäure, so ist dem Chloranilin natürlich noch mehr oder weniger festes Chloranilin beigemengt. Durch Wasserdämpfe entweicht zwar zunächst das flüchtigere, flüssige Chloranilin, so dass die späteren Antheile im Kühlrohr erstarren, eine genaue Trennung gelingt aber nur durch Darstellung der Salze.

Man versetzt das Gemenge der beiden isomeren Basen mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Die Salze des o-Chloranilins werden durch Kochen mit Wasser fast vollständig zerlegt. Der concentrirte Retortenrückstand giebt eine Krystallisation vom Sulfat des p-Chloranilins, die man abfiltrirt, mit kaltem Wasser wäscht und durch Destillation mit Alkali zerlegt. Das o-Chloranilin bindet man an HCl und krystallisirt das salzsaure Salz aus schwacher Salzsäure um. Bei kleinen Mengen der Basen löst man in Alkohol und fügt die theoretische Menge Pikrinsäure zu. Das Pikrat des o-Chloranilins ist in Alkohol erheblich schwerer löslich als das p-Pikrat. Es wird durch Kochen mit Wasser zersetzt.

o-Chloranilin erstarrt nicht bei —14°, es siedet bei 207° (Therm. im Dampf). Spec. Gew. = 1.2338 (bei 0°). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClN.HCl$ kann in grossen, durchsichtigen Tafeln erhalten werden. 100 Theile H_2O lösen bei 15.2° 11.96 Theile. — Vom salpetersauren Salze lösen 100 Theile H_2O bei 13.5° 10.2 Theile. — Das schwefelsaure Salz bildet Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

3) o-Chlorphenol entsteht in bekanter Weise aus o-Chlor-

[1]) Diese Berichte V, 876 und VI, 944.

Digitized by Google

anilin und salpetriger Säure. Es ist identisch mit dem von Faust und Müller[1]) dargestellten flüssigen Chlorphenol. Siedepunkt 173°.

Der Aethyläther $C_6H_4ClO.C_2H_5$ ist flüssig und siedet bei 208—208.5°, also nur wenig niedriger als der entsprechende p-Aether, obgleich beide Chlorphenole eine Differenz von 4° im Siedepunkt zeigen.

Mit verdünnter Salpetersäure gab unser Chlorphenol zwei Mononitroderivate, ganz wie es Faust und Müller beschrieben. — Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure erhielten wir eine Sulfosäure, deren Kalisalz der Formel $C_6H_4ClSO_4K + \frac{1}{2}H_2O$ entsprach. Krystallform, Löslichkeit und Wassergehalt stimmen vollkommen mit den Beobachtungen von Kramers[2]) überein.

4) o-Dichlorbenzol stellten wir aus o C_6H_5ClO und PCl_5 dar. Es ist flüssig, erstarrt nicht bei — 14°, siedet bei 179° (Th. i. D.). Spec. Gew. = 1.3278 bei 0°. Durch rauchende Salpetersäure entstehen daraus zwei Mononitroderivate, von denen das eine flüssig ist, das andere bei 43° schmelzende Nadeln bildet.

o-Dichlorbenzol verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure be 210° zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz $(C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ rhombische Tafeln bildet. — Das Bleisalz $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 2H_2O$ bildet schwer lösliche Nadeln. — Das Kalksalz $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ca + 2H_2O$ ist im Wasser leicht löslich und bildet Nadeln.

p-Dichlorbenzol verbindet sich weit schwerer mit rauchender Schwefelsäure. Nach Lesimple[3]) enthält das Bleisalz drei Moleküle Krystallwasser, während das Barytsalz wasserfrei ist.

Beim Chloriren grösserer Mengen von Benzol haben wir eine kleine Menge eines flüssigen, bei 176° siedenden Dichlorbenzols erhalten, welches mit o-Dichlorbenzol identisch zu sein scheint. Wir werden schon in nächster Zeit diese Frage zur Entscheidung bringen können.

5) o-Chlorjodbenzol aus dem schwefelsauren Diazosalz des o-Chloranilins und HJ. Flüssig, siedet bei 229—230°. Spec. Gew. = 1.928 (bei 24.5°).

III. Meta-Reihe (Reihe des Dinitrobenzols). 1) m-Chlornitrobenzol ist bereits von Griess dargestellt. Wir erhielten dasselbe durch vorsichtiges Erhitzen des Diazoplatinsalzes von m-Nitroanilin mit dem gleichen Gewicht Soda, im Oelbade. Griess schreibt die 20fache Menge Soda vor, ein Verhältniss, das beim Arbeiten im grösseren Maasstabe unverständlich ist. Schmelzpunkt: 46°.

2) m-Chloranilin ist ebenfalls von Griess erhalten, aber

[1]) Annal. Chem. Pharm. 173, 303.
[2]) Annal. Chem. Pharm. 173, 334.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1868, 226.

Digitized by Google

nicht beschrieben worden. Es ist flüssig, siedet bei 230° (Th. i. D.) Spec. Gew. = 1.2432 bei 0°. Es ist eine kräftige Base und seine Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zersetzt. Das salzsaure Salz $C_6H_6ClN.HCl$ krystallisirt in Blättchen und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. — Das salpetersaure Salz $C_6H_6ClN.HNO_3$ bildet breite spiessige Krystalle. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. — Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6ClN)_2H_2SO_4$ krystallisirt in kleinen, dicken Nadeln. Es ist in Wasser sehr wenig löslich.

3) Das m-Chlorphenol ist flüssig und siedet bei 214° (Therm. im Dampf).

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der drei isomeren Reihen, so ergiebt sich, dass die Para-Körper meist fest sind, den höchsten Siede- und Schmelzpunkt zeigen und am beständigsten sind. Die Orthoderivate sind meist flüssig und besitzen den niedrigsten Schmelz- und Siedepunkt. Wir haben schon angeführt, dass das o-Chloranilin eine schwächere Base ist als p-Chloranilin. Ganz ebenso ist p-Toluidin eine stärkere Base als o-Chlortoluidin (Rosenstiehl). Die Metakörper stellen sich genau zwischen die Para- und Orthoderivate.

---

405. R. Gnehm: Ueber Derivate des Methyldiphenylamins.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 25. Octbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

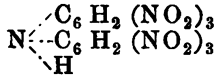
In Nro. 13 dieser Berichte publicirt Hr. Peter Townsend Austen eine Arbeit: „Ueber einige neue Nitrodiphenylamine", welche mich veranlasst aus einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung kleinere Mittheilungen zu machen. Ich bin nämlich zu Körpern gelangt, welche zu denen von Austen als Diparapikrylamin und Bariumdiparapikryldiamin bezeichneten in sehr naher Beziehung stehen, möglicherweise mit den genannten identisch sind, obgleich deren Darstellungsweise eine ganz andere war.

Mischt man Methyldiphenylamin mit Salpetersäure und erwärmt das Gemisch, so tritt plötzlich eine äusserst lebhafte Reaction ein; Ströme von salpetriger Säure entweichen, und wenn die Reaction durch Erwärmen so lange nnterstützt wird, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen, so erhält man neben der Salpetersäurelösung eine gelbe, krümelige Masse. Die Salpetersäurelösung enthält neben wenig Pikrinsäure etwas harzige Substanzen, welch letztere beiden Körper auch der gelben, krümeligen Masse in geringer Quantität beigemischt sind. Man kann dieselben durch Auskochen mit heissem Wasser entfernen und dadurch vom Hauptprodukte, das in Wasser beinahe un-

Digitized by Google

löslich ist, trennen. Der gut ausgewaschenene Rückstand kann aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt erhalten werden.

Analysen dieses Körpers führten zu der Formel:



	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.	IV.
C	32.80	33.27	33.49	—	—
H	1.13	1.70	1.81	—	—
N	22.32	—	—	22.14	22.67

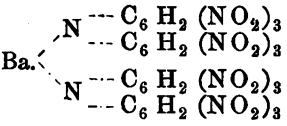
Dieses Dipicrylamin ist, wie erwähnt, in Wasser beinahe unlöslich, ebenso in Aether, wenig löslich in einem Gemisch von Alkohol und Wasser, etwas mehr in reinem Alkohol. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Aus heiss gesättigten Lösungen krystallisirt das Dipikrylamin in durchsichtigen hellgelben Prismen; es schmilzt bei 233°—234° unter Zersetzung. Bei vorsichtigem langsamem Erhitzen sublimirt es in gelben Nädelchen, bei raschem Erhitzen findet lebhafte Verpuffung statt.

Durch Behandeln dieses Dipikrylamins mit Barythydrat wird eine intensiv rothe Lösung erhalten, aus welcher das Barytsalz in schön roth gefärbten Rhomboëdern krystallisirt erhalten werden kann.

Der Barytgehalt dieses Salzes wurde zu

Ba. = 13.14 pCt.

gefunden, so dass demselben die Formel



zukommen wird.

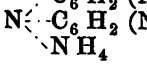
Theorie: Ba. = 13.52 pCt.

Dass die gefundenen Zahlen nicht genauer mit den nach der Theorie berechneten Werthen stimmen, rührt wahrscheinlich von Verunreinigkeiten her, welche diesen Körpern noch anhaften. Es sind nämlich das Dipikrylamin wie das Barytsalz sehr schwer von beigemengten harzigen Produkten zu trennen.

Das Bariumdipikryldiamin ist in Alkohol ebenfalls mit rother Farbe löslich. Seine Lösungen lassen durch Zusatz einer Mineralsäure das ursprüngliche Dipikrylamin in gelben Flocken wieder ausfallen.

Lässt man statt Barythydrat kaustisches Ammoniak auf Dipikrylamin einwirken, so erhält man aus der entstandenen rothen Lösung das Ammoniaksalz in schönen, rothen Blättchen. Seine Zusammensetzung ist noch nicht genauer festgestellt, wird aber wahrscheinlich der Formel:

Digitized by Google



entsprechen.

Beide Salze, sowie auch das freie Dipikrylamin sind sehr explosiv.

Das Ammoniaksalz verhält sich gegen Säuren wie das Barytsalz; es wird zersetzt, indem aus den Lösungen das Dipikrylamin in gelben Flocken abgeschieden wird.

Der Beweis, dass in diesen Körpern die Methylgruppe, welche im Ausgangsprodukt (Methyldiphenylamin) enthalten ist, bei der Reaction herausgeworfen wurde, wird mit folgenden Thatsachen geliefert sein.

Es ist nämlich vorauszusetzen, dass, wenn wirklich die CH_3-Gruppe in den erwähnten Nitrokörpern nicht mehr existirt, dieselben Produkte auch aus dem Diphenylamin zu erhalten sind. Diese Voraussetzung hat sich auch bestätigt.

Wird Diphenylamin der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, wie dies oben mit dem Methyldiphenylamin geschehen ist, so ist ein Dipikrylamin erhältlich, dessen Eigenschaften genau mit denjenigen des eben beschriebenen übereinstimmen. Auch die aus diesem Dipikrylamin dargestellten Salze (Baryt- und Ammoniak-Salz) zeigen eine genaue Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen. Zur vollständigen Sicherheit wurde eine Barytbestimmung im Barytsalz ausgeführt, welche einen Gehalt von 13.20 pCt. Ba. ergab.

Der Schmelzpunkt des aus Eisessig krystallisirten Dipikrylamins (aus Diphenylamin erhalten) lag bei 233°.

Unterwirft man das Dipikrylamin reducirenden Einflüssen, erwärmt man dasselbe z. B. mit Zinn und Salzsäure, so ist ein krystallisirtes Reductionsprodukt erhältlich, welches gegenwärtig in grösserer Quantität präparirt wird, um dasselbe genauer studiren zu können.

Durch Behandeln des Methyldiphenylamins mit Chlor oder Brom können krystallisirte Chlor- resp. Brom-Substitutionsprodukte dargestellt werden. Auch über diese Körper werden bald genauere Mittheilungen gemacht werden können.

Prof. E. Kopp's Laboratorium, Zürich, den 22. October 1874.

---

406. Friedrich C. G. Müller: Ueber die Diffusion von Gasen durch die Wandung der Seifenblasen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Theoretische Erwägungen über die Constitution der tropfbaren Flüssigkeiten veranlassten folgendes Experiment, welches die Möglichkeit einer Gasdiffusion durch dünne Schichten eines flüssigen Körpers beweist.

Digitized by Google

Man erzeugt Seifenblasen mit Hülfe eines dünnen, rechtwinklig gebogenen Glasrohrs, welches an seinem einen Ende mit einem kleinen Rand versehen ist, um den Blasen eine grössere Stützfläche zu bieten. Das andere Ende trägt ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn. Nachdem mit dem Munde eine Seifenblase hervorgerufen, schliesst man den zuvor geöffneten Hahn. Alsdann schiebt man das Rohr und die mit Luft gefüllte Blase von unten in eine mit Wasserstoff gefüllte Glocke. Nach etwa 30 Secunden zieht man heraus, schwenkt die Blase ab und sie wird bis unter die Zimmerdecke steigen. Nähert man sie statt dessen der Flamme eines Bunsen'schen Brenners, so verpufft sie mit einer grossen gelben Flamme. — Will man nur die Entzündbarkeit des Inhalts der Seifenblase zeigen, so thut auch Leuchtgas ausreichende Dienste.

Zum guten Gelingen des Versuchs muss die Blase etwa 3 Ctm. Durchmesser haben und glänzende Farben zeigen. Dies wird dadurch erreicht, dass man nicht die erste Blase benutzt, welche nach dem Eintauchen des Rohrs in Seifenbrühe entsteht, sondern jene wie auch die zweite, nachdem sie etwa 1 Ctm. dick geworden, abschleudert. Die dritte ist alsdann so dünnwandig, dass sie sofort Farben erzeugt. Uebrigens ist mir der Versuch auch wiederholt gelungen, als sich noch kein Farbenspiel zeigte. Es versteht sich von selbst, dass die Seifenlösung eine gute Beschaffenheit haben muss, wenn sich die Blasen lange genug halten sollen. Meiner Erfahrung nach eignet sich die sogenannte Bittermandelseife (weiss und mit Nitrobenzol parfümirt) am besten.

Ich behalte es mir vor, anderorts in einem ausführlichen Berichte den experimentellen Beweis zu erbringen, dass bei dem angegebenen Versuche eine der Diffusion durch poröse Scheidewände analoge Erscheinung vorliegt, sowie auf die bemerkenswerthen Folgerungen hinzuweisen, welche sich hieraus für die Theorie der Flüssigkeiten ziehen lassen. —

Osnabrück, October 1874.

---

407. Moritz Traube: Beantwortung einer Reclamation des Herrn Struve.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer in der letzten Nummer der Berichte erschienenen Mittheilung beschwert sich Hr. Struve in Tiflis, dass ich in meiner Abhandlung[1]) dahin gehörige Versuche über die Gährung des Trauben-

[1]) Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien, diese Berichte VII, S. 872.

Digitized by Google

saftes nicht erwähnte, die die HH. Döpping und Struve bereits 1847 [1]) veröffentlicht hatten.

Hr. Struve beschwert sich mit Unrecht. Eine Wiederholung und Verificirung der bekannten Experimente Gay-Lussac's über Traubensaft erschien mir nothwendig, weil Van den Brock bei ihrer gelegentlichen Wiederholung in neuerer Zeit (1860) zu dem entgegengesetzten Resultat gekommen war, dass sich in zerquetschten Trauben auch bei Ausschluss der Luft Hefebildung und damit Gährung einstelle. Ausführlicher auf die ältere Literatur einzugehen, hatte ich bei dieser Gelegenheit wohl keine Veranlassung, und ich gestehe, dass ich auf die Arbeit der HH. Döpping und Struve erst durch ihre Beschwerde aufmerksam geworden bin.

Bei Durchsicht dieser Arbeit finde ich indess, dass die HH. Döpping und Struve einen völlig gerechtfertigten Prioritäts-Anspruch auf eine für die Theorie der Gährung höchst wichtige Thatsache haben, freilich nicht mir gegenüber. Nicht die HH. Lechartier und Belamy oder Hr. Pasteur, sondern die HH. Döpping und Struve sind die Ersten gewesen, die eine alkoholische Gährung der Trauben ohne Hefe chemisch und mikroskopisch sicher festgestellt haben. Zwar hatte, wie ich aus der von ihnen mitgetheilten Literatur ersehe, zuerst Dumont (1819) gefunden (vor Döbereiner, der diese Thatsache 1821 bestätigte), dass verschiedene (unversehrte) Obstarten in Kohlensäure in Gährung gerathen, aber es wurde durch mikroskopische Untersuchung die Abwesenheit der Hefe nicht festgestellt, wie denn überhaupt erst von Cagniard Latour und Schwann 1835 die organische Natur der Hefe und ihre Rolle bei der gewöhnlichen Gährung erkannt wurde.

Dass die Priorität der HH. Döpping und Struve bisher unbeachtet blieb, lag wohl daran, dass sie ihrem Funde eine falsche Deutung gegeben hatten. Sie schlossen aus ihren Versuchen, dass Traubensaft auch ohne Hefe gähren könne und erklärten den Widerspruch zwischen ihren Experimenten und denen Gay-Lussac's durch die Annahme, dass die Gährung eine verschiedene sei, je nach der Reife und der Zeit, in welcher die Früchte gepflückt sind. In Folge dieser Ansicht gaben sie weitere Versuche auf, die sie nicht in Petersburg, sondern nur in Weingegenden weiter führen zu können meinten, in denen man die Trauben in den verschiedenen Stufen ihrer Reife pflücken kann.

Alle diese Annahmen sind unrichtig und die Versuche der HH. Döpping und Struve stehen bloss deshalb in Widerspruch mit denen Gay-Lussac's, weil sie mit diesen nicht identisch sind.

---

[1]) Versuche über Fäulniss und Gährung, Journal für practische Chem. Bd. 41, S. 264.

Digitized by Google

Reiner Traubensaft, dies geht aus meinem Versuch 1[1]) hervor, gährt bei Ausschluss der Luft durchaus nicht.

Es bildet sich hier weder Alkohol noch Hefe. Zur Gährung des ausgepressten Saftes ist demnach — entgegen der Ansicht der HH. Döpping und Struve — Hefe, und da die Hefekeime sich ohne Zutritt der Luft nicht entwickeln können, auch durchaus Zutritt von Sauerstoff erforderlich.

Ganz eben so, wie reiner Traubensaft, verhalten sich Trauben, die mit ihren Schaalen so vollständig zertrümmert sind, dass sie keine unverletzten Gewebtheile mehr enthalten. Dies war offenbar der Fall in den bekannten Versuchen Gay-Lussac's, der die Trauben in einer Glocke über Quecksilber durch einen eisernen Stab jedenfalls völlig zerquetschte.

Ganz anders aber verhalten sich die Trauben, die nicht vollständig zertrümmert, sondern durch Druck unter theilweiser Auspressung ihres Saftes nur so weit gespalten sind, dass das Gewebe zum Theil noch unzerstört bleibt, wie dies in meinem Versuch 2 der Fall war. Zwar wird auch hier bei Abwesenheit von Sauerstoff keine Hefe erzeugt, aber die unverletzten Gewebtheile entwickeln ohne Mitwirkung von Hefe in ähnlicher (allerdings weniger intensiver) Weise Kohlensäure und Alkohol, wie dies unversehrte Trauben (nach den Versuchen von Lechartier und Belamy) thun.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass auch in den Versuchen der HH. Döpping und Struve die Trauben nur unvollkommen zerquetscht waren, obgleich sie das nicht erwähnen, denn nach meinen Erfahrungen lassen sich in einem Glascylinder befindliche Trauben, die durch eine verschiebbare Metallplatte zusammengedrückt werden, nicht völlig auspressen. Sie ballen sich, indem sie sich spalten, zu einer soliden Masse zusammen, die dem Drucke einen solchen Widerstand entgegen setzt, dass der Cylinder eher berstet als dass ihr Saft vollständig austritt.

Also nochmals: Nicht der Traubensaft gährt ohne Hefe bei Ausschluss der Luft, wie die HH. Döpping und Struve meinen, sondern blos die unversehrten Trauben oder unversehrte Parenchymtheile derselben[2]). Die Thatsache aber, dass es überhaupt eine alkoholische Gährung ohne Hefe giebt, ist unzweifelhaft zuerst von den HH. Döpping und Struve festgesellt worden.

---

[1]) a. a. O. S. 873. Ich habe dort zu erwähnen vergessen, dass der Kautschuckschlauch mit den ausgepressten Hülsen der Weinbeeren sofort nach beendetem Durchleiten der Kohlensäure entfernt wurde, so dass nur die Flasche, die den ausgepressten Saft enthielt, mit dem Kohlensäure-Apparat in Verbindung blieb.

[2]) Moritz Traube, a. a. O. S. 887.

Digitized by Google

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, auf einige wesentliche Druckfehler in meiner jüngsten Abhandlung aufmerksam zu machen, (siehe Berichtigungen dieses Heftes).

---

408. E. Klimenko: Ueber die Einwirkung des Silberoxyd auf den bichlorpropionsauren Aether (aus der Pyrotraubensäure).

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 22. October.)

In einer kleinen, voriges Jahr in diesen Berichten gedruckten Notiz erwähnte ich, dass sich bei Einwirkung des feuchten Silberoxyd auf den bichlorpropionsauren Aether ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer lösliches Silbersalz ergiebt.

Obgleich ich die Untersuchung dieser mich interessirenden Frage noch nicht ganz beendet habe, so halte ich es doch aus gewissen Gründen nicht für unnöthig die vorliegende Mittheilung zu machen.

Der in bekannter von mir bereits [1]) angeführter Weise bereitete Aether wurde nach und nach zu frisch gefälltem Silberoxyd hinzugefügt. Nach hinreichendem Umschütteln wurde diese Mischung bis zum Kochen erhitzt; dabei entwickelte sich kohlensaures Gas und es schlug sich metallisches Silber nieder. Die Erhitzung wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben vorgenommen, und die Entwickelung von CO_2 bewies sich dadurch, dass das aus dem Kühler entwickelte Gas in einer Kalklösung aufgefangen wurde, wobei sich eine grosse Menge Kreide bildete.

Die Lösung des erhaltenen Salzes wurde durch ein erhitztes Filtrum filtrirt und gab nach dem Erkalten Krystalle in Form sehr dünner und kleiner Blättchen.

Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Beim Erkalten der Lösung schlug es sich in krystallinischer Form nieder. Beim Kochen seiner Lösung entwickelte sich CO_2, und es schlug sich metallisches Silber nieder.

Das aus der heissen Lösung umkrystallisirte, zwischen Filtrirpapier ausgepresste, und sodann über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde analysirt.

1) 0.2452 Grm. gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0.133 Grm. CO_2, 0.037 Grm. H_2O und 0.1572 Grm. Ag.;
2) 0.1862 Grm. gaben bei Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0.103 Grm. CO_2, 0.03 Grm. H_2O und 0.1198 Grm. Ag.;

---

[1]) Diese Berichte III. S. 465.

Digitized by Google

3) 0.2012 Grm. gaben beim Glühen 0.1296 Grm. metall. Silber. Auf Procente berechnet wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet.	Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_2	14.37	14.76	14.50	—
H_3	1.78	1.67	1.77	—
Ag	64.67	64.11	64.33	64.96
O_2	19.18	—	—	—
	100.00.			

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Silbersalzes der Essigsäure $C_2 H_3 Ag O_2$. In der von dem essigsauren Silber abfiltrirten Lösung fand sich in nicht zu grosser Menge das in kaltem Wasser lösliche Salz vor, welches sich nach der Abdampfung über Schwefelsäure in Gestalt warzenförmiger Krystalle absetzte.

Die Bildung des essigsauren Silbers aus dem bichlorpropionsauren Aether lässt sich dadurch erklären, dass die Bichlorpropionsäure bei der Einwirkung von Silberoxyd Carbacetoxylsäure giebt, welche sich beim Erhitzen weiter in Essigsäure und Kohlensäure spaltet, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$C_3 H_3 Cl_2 AgO_2 + 2 Ag_2 O + H_2 O = C_3 H_3 AgO_4 + 2 AgCl + Ag_2 + H_2 O$$

und:

$$C_3 H_3 AgO_4 = C_2 H_3 Ag O_2 + CO_2.$$

Um nun zu entscheiden, wie die Reaction in diesem oder in einem andern Sinne vorgeht, muss man auf bichlorpropionsauren Aether bei gewöhnlicher Temperatur Silberoxd einwirken lassen. Dies geschah, indem ich den Aether und frisch niedergeschlagenes Silberoxyd portionsweise in einen mit wenig Wasser gefüllten Kolben that und denselben je so lange schüttelte bis sich der Aether auflöste. Die vom Ueberschuss des Silberoxyd und des entwickelten metallischen Silbers abfiltrirte Lösung lieferte nach Abdampfung im luftleeren Raume über Schwefelsäure die warzenförmigen Krystalle des Silbersalzes, die jenen gleich waren, welche nach Abdampfung der vom essigsauren Silber abfiltrirten Lösung erhalten wurden. Die krystallinische Form dieses Salzes und eine bis jetzt nur in ihm gemachte Bestimmung der Menge Silber geben doch wohl Grund anzunehmen, dass das erhaltene Salz carbacetoxylsaures Silber ist. 0.2938 Grm. gaben beim Glühen 0.1524 Grm. metall. Silber, was 51.87 pCt. entspricht. Die Formel des carbacetoxylsauren Silbers verlangt 51.18 pCt. Silber.

So bald wie möglich werde ich die Arbeit wieder aufnehmen.

Chemisches Laboratorium der neurussischen Universität Odessa.

Digitized by Google

409. C. Liebermann: Erwiderung.

(Eingegangen am 30. October.)

In der vorliegenden Nummer dieser Berichte verwahrt sich Hr. Ernst Schmidt gegen einen Vorwurf, welchen ihm unter anderen Gräbe[1]) wegen seiner Abhandlung: „Beiträge zur Kenntniss des Anthracens und Chrysens“[2]) gemacht hat, dass nämlich der vom Chrysen handelnde Theil der letzteren „wie ein Vergleich der Abhandlungen für Jeden ergeben wird, wesentlich nur eine Wiederholung von Liebermann's[3]) Untersuchung mit einigen Variationen und wenigen Ergänzungen“ sei. Herr Schmidt will das Urtheil über das Zutreffende dieses Vorwurfs dem Leser beider Abhandlungen überlassen.

Obwohl meine Ansicht über den Inhalt der Schmidt'schen Arbeit und über das Ungehörige einer derartigen Publikation vollständig mit Graebe's übereinstimmt, so würde ich mich doch wie bisher jeder Aeusserung derselben enthalten haben, wenn nicht Hr. Schmidt bei dieser Gelegenheit von Neuem darauf zurückkäme, dass seine Untersuchung mit reinerem Material als die meinige ausgeführt sei, und daraus die Berechtigung einer fast getreuen Wiederholung ableitete. Mein Schweigen könnte jetzt so gedeutet werden, als ob ich diese Behauptung Schmidt's zugäbe, während ich der Ueberzeugung bin, nicht allein mit reichlichem, sondern auch sorgfältig gereinigtem Chrysen gearbeitet zu haben.

Selbst wenn ich unberücksichtigt lasse, dass Hr. Schmidt sein Binitroanthrachinonchrysen zuerst als Nitroanthracen (ersteres erfordert 73.0 pCt. C, 3.6 pCt. H und 5.3 pCt. N, letzteres 75.3 pCt. C, 4.0 pCt. H und 6.3 pCt. N), sein Chrysen als isomeres Anthracen und das Chrysochinon als isomeres Anthrachinon ($C_{18}H_{10}O_2$ erfordert 83.7 pCt C und 3.9 pCt. H, $C_{14}H_8O_2$ dagegen 80.7 pCt. C und 3.8 pCt. H) beschrieben hat[4]), — was nicht gerade für die grosse Reinheit seiner Substanzen oder für besondere Sorgfalt in der Ausführung der Untersuchung spricht, — so vermisse ich den Beweis, weshalb mein Chrysen unreiner als das des Hrn. Schmidt gewesen sein sollte. Hr. Schmidt hat mit weissem Chrysen gearbeitet. Dieses weisse Chrysen von Schmidt

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 785.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1874, S. 241.

[3]) Annal. d. Chem., Bd. 158, S. 299 (1871).

[4]) Diese Berichte VI, 496. Bei Gelegenheit dieses Vortrags in der Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 28. April 1873 machte ich Hrn. Schmidt, wie ihm erinnerlich sein wird, darauf aufmerksam, dass sein isomeres Anthracen und Anthrachinon mit dem damals längst von mir ausführlich beschriebenen Chrysen und Chrysochinon in allen Punkten übereinstimme, und wohl damit, wie es sich auch später herausgestellt hat, identisch sein könnte. Nur Hrn. Schmidt's Erwiederung, dass das rothe Chinon bei der Analyse die Zahlen für $C_{14}H_8O_2$ ergeben habe, konnte eine Zeit lang diese Ansicht zurückdrängen.

Digitized by Google

ist genau dasselbe weisse Chrysen, welches ich lange vor Hrn. Schmidt (1871) beschrieben und darstellen gelehrt habe. Betreffs der Chrysenderivate bemerke ich (in derselben Abhandlung S. 307): „Leider habe ich diese Beobachtung (der Entstehung des weissen Chrysens) erst gegen Ende der vorliegenden Arbeit gemacht und daher die im Folgenden beschriebenen Verbindungen mit gelbem Chrysen dargestellt. Ich habe mich aber überzeugt, dass weisses Chrysen sie in völlig gleicher Weise hervorbringt.“ So hartnäckig übrigens die Gelbfärbung dem Chrysen anhaftet, so wenig ist sie, wie die gleiche Verunreinigung beim Anthracen, als bedeutungsvoll anzusehen. Weisses Chrysen und Anthracen kann leicht unreiner als gelbes sein. Am wenigsten hat aber diese Verunreinigung des Chrysens mit den von mir dargestellten Derivaten zu thun, da, wie die Entstehungsweisen des weissen Chrysens zeigen, die gelbfärbende Substanz vor der Bildung der Derivate zerstört und dadurch fortgeschafft wird. Den Beweis für die Reinheit meines Chrysens hätte Hr. Schmidt auch darin finden dürfen, dass er, bis auf einige geringfügige Punkte, alle meine Angaben hat bestätigen müssen. Diese Differenzen bestehen überhaupt nur in zwei Punkten: Schmidt will beim Bromiren des Chrysens unter Schwefelkohlenstoff immer Bibromchrysen erhalten haben, während ich bei demselben Verfahren trotz schön krystallisirter Substanz und mehrfach ausgeführter Versuche nur Zahlen erlangen konnte, welche auf ein Gemisch von Di- und Tribromchrysen hindeuten. Ferner giebt Schmidt den Schmelzpunkt des Chrysochinons zu 235° an und fügt hinzu: „Nach Liebermann 220°.“ Letztere Behauptung ist insofern unrichtig, als ich Seite 311 der citirten Abhandlung wörtlich sage: „Der Schmelzpunkt scheint bei 220° zu liegen, lässt sich aber wegen der dunklen Färbung der[1]) Substanz nicht genau beobachten“, also überhaupt der genauen Bestimmung dieses Punktes kein grosses Gewicht beigelegt habe. Hiernach dürfte Hrn. Schmidt's Behauptung von der geringeren Reinheit meines Chrysens als erledigt zu betrachten sein.

[1]) Bekanntlich rothen.

Digitized by Google

Untersuchungen über die synthetische Darstellung der aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

IX.

410. E. Hepp: Ueber die Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Monochloraldehyd und Benzol.

In einer früheren Mittheilung wurde bereits gezeigt [1]), dass durch die trockene Destillation des Diphenylmonochloräthans

$$CH_2Cl . CH(C_6H_5)_2$$

Stilben entsteht, indem Salzsäure sich abspaltet und die beiden früher an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Benzolreste sich in der Aethylengruppe symmetrisch vertheilen. Hat man das Diphenylmonochloräthan durch vorherige Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, so ist die Ausbeute eine theoretische zu nennen; nimmt man zum Ausgangspunkt das rohe Diphenylmonochloräthan, so ist die Ausbeute dennoch keine schlechte und beträgt wenigstens 30 pCt. des angewandten Bichloräthans. Das so erhaltene Stilben ist sofort rein,

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	93.33	93.33
Wasserstoff	6.67	6.50

und erst am Ende der Destillation destilliren flüssige Zersetzungsgroducte von höher condensirten Kohlenwasserstoffen mit über und in der Retorte bleibt eine schwarze Kohle.

Es war nun anzunehmen, dass die moleculare Umlagerung nur der Wirkung der hohen Temperatur zuzuschreiben sei, und dass man durch weniger energische, Salzsäure entziehende Mittel zu einem isomeren Diphenyläthylen gelangen würde. In der That erhält man ein solches äusserst leicht durch Kochen von rohem Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge.

Diphenyläthylen.

Das Diphenyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischen Gewicht und angenehmen Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Auch in einer Kältemichung von Eis und Kochsalz erstarrt der Kohlenwasserstoff nicht im mindesten und wird bloss etwas dickflüssig. Er siedet nach wiederholtem Rectificiren bei 277° und lässt sich unverändert und ohne Rückstand destilliren.

Die Analyse ergab:

[1]) Diese Berichte VI, 1489.

Digitized by Google

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	93.33	93.77
Wasserstoff	6.67	6.53.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{12}$ und nach seiner Entstehung sowie nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders, als das schon früher erwartete Diphenyläthylen $CH_2 = C(C_6H_5)_2$. Er ist also als Aethylen zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch zwei Benzolreste ersetzt sind.

Oxydirende Substanzen, wie z. B. das gewöhnliche Chromsäuregemisch verwandeln das Diphenyläthylen in Kohlensäure, Wasser und Benzophenon

$$CH_2 = C\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5} + 2O_2 = CO\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5} + H_2O + CO_2.$$

Beim anhaltenden Kochen mit stark verdünnter Salpetersäure konnte man ebenfalls das Entstehen von Benzophenon erwarten; indess wird der Kohlenwasserstoff sofort nitrirt und man erhält ein Oel das nicht näher untersucht wurde. Dasselbe gilt für das Produkt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff beim Erhitzen auf unter Bildung einer Sulfosäure.

Diphenyläthan giebt bekanntlich beim Durchleiten durch glühende Röhren geringe Menge von Stilben; es war demnach interessant auch das Verhalten vom Diphenyläthylen in der Hinsicht zu studiren. Am Ende der Operation hatte sich nun die Röhre mit einer dicken Schicht von stark glänzender Kohle überzogen, und die Vorlage enthielt eine zugleich nach Benzol und nach Diphenyl riechende Flüssigkeit. Diese wurde aber nach dem Abdunsten des Benzols zur pechartigen Masse und es konnte darin keine Spur Stilben nachgewiesen werden. Destilliren durch glühende Röhren im Salzsäure-Strome gab keine besseren Resultate.

Höchst charakteristisch ist das Verhalten von Diphenyläthylen gegen Brom. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben genau ein Molekül Brom verbraucht ist. Nach kurzer Zeit beginnt dann eine lebhafte Bromwasserstoffsäure-Entwicklung und aus dem Bromadditionsprodukt $CH_2Br.CBr(C_6H_5)_2$ entsteht wenigstens theilweise ein durch Bromwasserstoffsäure-Abspaltung sich daraus ableitenden Aethylenkörper, das Diphenylmonobromäthylen

$$CH_2Br.CBr\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5} = CHBr = C\begin{<}{C_6H_5}{C_6H_5} + HBr.$$

Digitized by Google

Genau dasselbe findet statt, wenn an Stelle des Schwefelkohlenstoffs Aether oder Chloroform angewendet wird und in keinem Falle wollte es gelingen, das reine Bromadditionsprodukt zu erhalten. Es wird so beim Verdunsten des Verdünnungsmittels ein farbloses Oel gewonnen, das noch beständig BrH abgiebt und welches beim längeren Stehen an der Luft zu prachtvollen langen Nadeln des obigen Körpers erstarrt. Noch schneller geschieht die Umwandlung wenn man das Oel gelinde erhitzt oder sogar der trockenen Destillation unterwirft. Von Neuem entweicht dabei BrH und es entsteht wieder der reine Aethylenkörper. Ob dieses BrH aber noch mit dem Körper chemisch verbunden war oder ob es, was wahrscheinlicher ist, nur in dem Oel gelöst, das Krystallisiren desselben verhinderte, mag für den Augenblick dahingestellt bleiben.

Zur Analyse wurde das Diphenylmonobromäthylen aus Aetheralkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	64.86	64.90
Wasserstoff	4.25	4.66
Brom	30.89	30.37.

Das Diphenylmonobromäthylen $CHBr = C(C_6H_5)_2$ bildet grosse bis zolllange, aber nicht messbare Prismen, die bei 50° schmelzen und über 300° destilliren. Es ist schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Schwefelkohlenstoff. Aus allen diesen Lösungmitteln krystallisirt es aber ziemlich schwierig und zeigt nur zu gerne Ueberschmelzungserscheinungen. In chemischer Hinsicht ist es dem von Goldschmiedt[1]) beschriebenen Diphenyldibromäthylen vollkommen analog. So verbindet es sich nicht mit Brom, und wird von einer Chromsäuremischung nur äusserst schwierig angegriffen. Ueberhaupt ist seine Reactionsfähigkeit eine sehr geringe.

Jod wirkt auf das Diphenyläthylen nicht ein, zum Unterschiede vom Styrol, mit dem es sonst grosse Analogie zeigt.

Von Chlor wird es dagegen äusserst leicht angegriffen. In reines Diphenyläthylen wurde Chlorgas im langsamen Strome eingeleitet, während von Aussen für gute Abkühlung gesorgt war. Chlorwasserstoffsäure entwich dabei in Strömen, und von Neuem trat Entwicklung von Salzsäure ein, als man das gebildete Produkt der trocknen Destillation unterwarf. Zur Analyse wurde das leicht ertstarrende Destillat aus Aetheralkohol umkrystallisirt und über H_2SO_4 getrocknet.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}Cl_2$.	Gefunden.
Chlor	28.51	28.16.

Es hat demnach der Körper genau dieselbe Zusammensetzung wie das von Baeyer durch Kochen von Diphenyltrichloräthan

[1]) Diese Berichte VI, 985.

Digitized by Google

mit alkoholischer Kalilauge erhaltene Diphenyldichloräthylen. In physikalischer und chemischer Hinsicht ist er aber von diesen nicht zu unterscheiden und nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Hintze stimmt auch die Krystallform genau überein, so dass an der Identität beider Verbindungen wohl nicht zu zweifeln ist.

Auch von Wasserstoff zuführenden Mitteln wird das Diphenyläthylen angegriffen. So wird durch Erhitzen desselben auf 180° mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor ein Oel erhalten, das nicht mehr das für Diphenyläthylen so charakteristische Verhalten gegen Brom zeigt. Höchst wahrscheinlich ist es Diphenyläthan $CH_3 . CH (C_6 H_5)_2$; indess war nicht mehr genug Material zur weiteren Untersuchung vorhanden.

Neben dem Diphenyläthylen entsteht als Nebenprodukt und in sehr geringer Menge ein fester hochsiedender Kohlenwasserstoff, der zur Analyse aus Aether umkrystallisirt wurde.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14} H_{12}$.
Kohlenstoff	92.42	93.33
Wasserstoff	6.21	6.67.

Möglicherweise ist es ein einfaches Condensationsprodukt des Diphenyläthylens; aus der Analyse lässt sich aber kein sicherer Schluss ziehen.

Der Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Aether in kleinen glänzenden Blättchen. Er schmilzt bei 190° und ist sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet er sich nicht direct mit Brom.

Es war nun interessant die Synthese von Stilben und Isostilben auf andere Weise zu versuchen. So hätte man beide Kohlenwasserstoffe aus den beiden Chlorstyrolen $C_6 H_5 . CCl = CH_2$ und $C_6 H_5 . CH = CHCl$ erhalten können, indem man darin, sei es nach der Fittig'schen oder nach der Zinckes'chen Methode, ein Chloratom durch die Phenylgruppe ersetzte. Bis jetzt ist mir aber solch eine Synthese nicht gelungen.

In der chemischen Litteratur befindet sich schon eine Angabe über ein sogenanntes Isostilben. Im Laufe ihrer schönen Untersuchungen über das Benzoin erhielten nämlich Jena und Limpricht[1]) beim Destilliren von Benzoin über glühenden Zinkstaub unter anderen eine ölförmige Verbindung, die bei circa 260° siedete und auf welche das Brom in ätherischer Lösung scheinbar ohne Einwirkung blieb. Dessen ungeachtet glaubten letzgenannte Forscher einen mit Stilben isomeren oder polymeren Körper unter den Händen zu haben; das Verhalten ist aber eher dasjenige von Diphenyläthan als von Diphenyl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 91.

Digitized by Google

äthylen, und auch eine Analyse von Jena und Limpricht ist keines Falles massgebend.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}$.	Berechnet für $C_{14}H_{14}$.	Gefunden J. u. L.
Kohlenstoff	93.33	92.31	92.3
Wasserstoff	6.67	7.69	7.2.

Ich erhielt nun, genau nach den Angaben verfahrend, ebenfalls ein farbloses, bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr erstarrendes Oel, und unterwarf es sofort der Oxydation mit dem gewöhnlichen Chromsäuregemisch. Nach eintägigem Kochen war indess in der Flüssigkeit nichts anders als eine geringe Menge Benzoësäure aufzufinden. Von Benzophenon auch keine Spur. Ich wiederholte das Experiment noch einmal, aber mit denselben Erfolg. Eine weitere Untersuchung des immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Oels, lag ausserhalb der Grenzen meiner Arbeit, und nur so viel kann ich mit Sicherheit behaupten, dass das von mir untersuchte Oel weder Diphenyläthylen noch Diphenyläthan enthielt. Somit wäre das Kochen von Diphenylmonochloräthan mit alkoholischer Kalilauge bis jetzt der einzige Weg um das Diphenyläthylen zu beschaffen.

Monochloraldehyd und Toluol.

Schon früher habe ich das Dimethylstilben in Gemeinschaft mit Hrn. Goldschmiedt beschrieben [1]).

Wie das Dimethylstilben dem Stilben entspricht, so entspricht dem Diphenyläthylen das auf dieselbe Weise zu gewinnende Ditolyläthylen $CH_2 = C\langle^{C_6H_4 . CH_3}_{C_6H_4 . CH_3}$.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	92.31	92.19
Wasserstoff	7.69	7.87.

Ditolyläthylen.

Das Ditolyläthylen ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von hohem specifischen Gewicht und angenehmen Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 304—305°.

Eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff so lange entfärbt bis auf ein Molekül desselben ein Molekül Brom verbraucht ist, dann entweicht BrH in Strömen, und es bleibt ein farbloses Oel zurück: das Ditolylmonobromäthylen. Dieser Körper erstarrt aber ungleich schwieriger als die entsprechende Benzolverbindung.

Es schien noch interessant, das Verhalten des Ditolyläthylens

[1]) Diese Berichte VI, 1504.

Digitized by Google

gegen Oxydationsmittel zu studiren. In einem kleinen Kolben wurden 9 Theile conc. Schwefelsäure mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt und damit 6 Theile Kaliumbichromat zusammengebracht. Als ich nun zu dem noch nicht vollständig erkaltetem Gemische etwa ein Gramm Kohlenwasserstoff hinzugab, fand sofort beträchtliche Erwärmung statt, das Oel wurde unter CO_2-Entwicklung lebhaft angegriffen und nach Verlauf von wenigen Minuten war die Reaction zu Ende. Man erhält so das von Fischer und Weiler[1]) vor Kurzem beschriebene Ditolylketon $CO<\begin{matrix}C_6H_4.CH_3\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}$. Es sind prachtvolle Prismen, deren Schmelzpunkt bei 94° beobachtet wurde.

Monochloraldehyd und Aethylbenzol.

Beim Aethylbenzol wurde nun das Produkt der trocknen Desillation des rohen Diäthylphenylmonochloräthans

$$CH_2Cl - CH<\begin{matrix}C_6H_4.C_2H_5\\C_6H_4.C_2H_5\end{matrix}$$

untersucht, weil es mir interessant schien ob die beim Benzol und Toluol stattfindende molekulare Umlagerung auch bei höheren Kohlenwasserstoffen vor sich geht. Die Reaction verläuft nun beim Aethylbenzol in derselben Weise wie beim Benzol oder Toluol, und das Diäthylstilben wurde genau auf die schon öfters besprochene Weise erhalten. Um einen Begriff über die Ausbeute zu geben, will ich erwähnen, dass ich aus 48 Gr. Bichloräther und 70 Gr. Aethylbenzol in einer Operation 12.5 Gr. Diäthylstilben gewann.

Diäthylstilben.

Nach dem Auspressen und einmaligen Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol wurde der Kohlenwasserstoff der Analyse unterworfen.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.32
Wasserstoff	8.47	8.39.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{18}H_{20}$ und nach seinen Eigenschaften ist er nichts anders als das Diäthylstilben $\begin{matrix}HC.C_6H_4.C_2H_5\\\|\\HC.C_6H_4.C_2H_5\end{matrix}$. Er ist also als Aethylen zu betrachten in dem zwei nicht an denselben Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Aethylbenzole ersetzt sind.

Das Diäthylstilben bildet farblose, geruchlose, perlmutterglänzende Blättchen, die in kaltem Alkohol wenig, in kochendem Alkohol mehr,

[1]) Diese Berichte VII, 1183.

Digitized by Google

in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind. Es is im Allgemeinen vielleicht etwas leichter löslich als das Dimethylstilben. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°.5; es destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direct mit Brom; dabei findet aber, selbst wenn man in ziemlich verdünnten Lösungen arbeitet, eine beträchtliche Br H-Entwicklung statt, und das Brom wirkt zugleich substituirend wahrscheinlich auf die im Diäthylstilben enthaltenen Aethylgruppen. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, einen einheitlichen Körper zu gewinnen.

Am meisten Interesse beansprucht das Verhalten des Diäthylstilbens gegen Oxydationsmittel. 1 Vol. Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht wurde mit dem 3½fachen Vol. Wasser verdünnt und damit der Kohlenwasserstoff mit Kückflusskühler in gelindem Sieden gehalten. Dabei beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer weissen nicht krystallinischen Säure, deren Menge langsam zunimmt. Nach zwei Tagen waren etwa ⅔ des Kohlenwasserstoffs oxydirt. Es wurde nun die gebildete Säure abgegossen, und der rückständige Kohlenwasserstoff mit frischer Salpetersäure in derselben Weise behandelt, bis auch diese Portion beinahe vollständig oxydirt war. Die so gewonnene Säure wurde in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasserdämpfen destillirt. Mit Wasserdämpfen ging indess nichts über, und im Kolben blieb eine auch in kochendem Wasser unlösliche Säure. Diese ist nur durch anhaltendes Kochen mit Zinn- und Salzsäure von einer grossen Menge gleichzeitig gebildeter Nitrosäure zu befreien. Es geschieht sehr leicht, dass beim Versetzen mit kohlensaurem Natron die filtrirte Lösung noch einen Stich ins Gelbe zeigt, und in dem Falle bleibt nichts anderes übrig, als die mit Salzsäure gefällte Säure nochmals mit Zinn- und Salzsäure zu behandeln. Aus der farblosen Lösung scheidet nun Salzsäure reine Terephtalsäure aus.

Auch Aethylbenzoësäure giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Terephtalsäure; indess bemerkt Fittig [1]) ausdrücklich, dass sich keine Spur dieser letzteren bildet, wenn man Salpetersäure von 1.39 spec. Gewicht mit dem 2½fachen Vol. Wasser verdünnt. In meinem Falle musste um so mehr einmal gebildete Aethylbenzoësäure vollkommen unversehrt bleiben.

Bei der Oxydation von Diäthylstilben werden demnach zuerst die Aethylgruppen angegriffen; die gebildete Säure $\begin{matrix} HC.C_6H_4.CO_2H \\ \| \\ HC.C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 144, 294.

Digitized by Google

kann aber in verdünnter Salpetersäure nicht bestehen und spaltet sich durch Sauerstoffzufuhr in zwei Moleküle Terephtalsäure. Auch das Diäthylstilben gehört aber der Parareihe an.

Monochloraldehyd und Xylol.

Ebenso wie bei der Verbindung des Monochloraldehyds mit Aethylbenzol wurde bei derjenigen mit Xylol nur das Produkt der trockenen Destillation untersucht. Die Darstellung geschah absolut in der beim Diphenylmonochloräthan beschriebenen Weise; indess zeigte das gewonnene Produkt keine grosse Lust zum Erstarren und wurde deshalb einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei zwischen 325 — 340° ein beim längeren Stehen theilweise erstarrendes Oel übergeht.

Der so erhaltene feste Körper wurde zur Trennung vom noch flüssig gebliebenen Antheile mit der Bunsen'schen Pumpe abfiltrirt, zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.00
Wasserstoff	8.47	8.70.

Darnach kommt dem Körper die Formel $\begin{matrix} HC.C_6H_3.(CH_3)_2 \\ \| \\ HC.C_6H_3.(CH_3)_2 \end{matrix}$ zu.

Tetramethylstilben.

Das Tetramethylstilben bildet glänzende Krystallsplitter, die bei 105—106° schmelzen und unzersetzt destilliren. Das Verhalten gegen Lösungsmittel ist im Allgemeinen dasjenige des Diäthylstilbens. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas löslicher in Aether und Schwefelkohlenstoff.

In Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich der Kohlenwasserstoff direct mit Brom, und es scheiden sich nach einiger Zeit kleine, glänzende Nadeln aus, die in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich sind. Das Produkt konnte wegen der geringen Menge des vorhandenen Materials nicht näher untersucht werden.

Neben dem festen Tetramethylstilben entsteht nämlich eine ziemlich grosse Menge von einem flüssigen, bei etwa 335° siedenden Kohlenwasserstoff. Dieser konnte nicht frei von dem darin gelösten Stilben erhalten werden; es ist aber keinem Zweifel unterworfen, dass hier ein wirkliches Isomeres vom Tetramethylstilben vorliegt. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst entfärbt, dann entweicht Br H in Strömen, und nach dem Abfiltriren von Spuren von Tetramethylstil-

Digitized by Google

benbromid bleibt ein farbloses Oel, das auch beim längeren Stehen an der Luft nicht erstarrt.

Um dieses eigenthümliche Verhalten zu erklären, sah ich mich veranlasst, aus festem Parabromtoluol synthetisches Paraxylol darzustellen und das aus diesem erhaltene Tetramethyldiphenylmonochloräthan der trocknen Destillation zu unterwerfen. So wurden aus 29 Gr. Xylol und 19 Gr. Bichloräther etwa 2.5 Gr. einer ölförmigen Verbindung und 0.3 Gr. von einem festen Kohlenwasserstoff erhalten.

Das Oel zeigte das schon öfter beschriebene Verhalten gegen Brom und wurde sonst nicht näher untersucht. Es ist wohl ein Tetramethylisostilben, welches die beiden Methylgruppen in der Parastellung erhält.

Der feste Kohlenwasserstoff wurde ausgepresst und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 157° schmelzen und bei hoher Temperatur unverändert destilliren. In allen Lösungsmitteln ist er noch weniger löslich als die schon beschriebenen Stilbene.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	91.53	91.51
Wasserstoff	8.47	8.56.

Der Körper ist also mit dem Diäthylstilben und dem vorigen Tetramethylstilben isomer, und seinem Aussehen nach ist er ein Tetramethylstilben $\begin{matrix} HC- \\ \| \\ HC- \end{matrix}\!\!-C_6H_3(CH_3)_2$, worin die beiden CH_3-Gruppen in der Parastellung enthalten sind. Nach den heutigen Anschauungen kann aber nur ein Substitutionsprodukt von bisubstituirten Benzolen in der Stellung 1.4 existiren, und demnach wäre die Constitution dieses Tetramethylstilbens vollständig festgestellt.

Im Steinkohlentheerxylol kommt dagegen neben einer kleinen Menge Paraxylol eine sehr viel grössere Quantität Metaxylol (1.3) vor, und aus dem Metaxylol könnten drei nur durch die Stellung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome verschiedene Stilbene entstehen. Nach den beim Dimethylstilben gemachten Beobachtungen war es also interessant, die Oxydationsprodukte des gewöhnlichen Tetramethylstilbens zu untersuchen.

Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. wurde mit dem dreifachen Vol. Wasser verdünnt und damit eine verhältnissmässig geringe Menge Kohlenwasserstoff mit Rückflusskühler 24 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Oxydation beendigt, und es schied sich beim Erkalten eine ansehnliche Menge eines weissen, krystallinischen Niederschlags ab. Die Säure wurde nun mit Wasserdämpfen überdestillirt, abfiltrirt, abgepresst und zur Entfernung von Spuren von Nitrokörpern einige Zeit

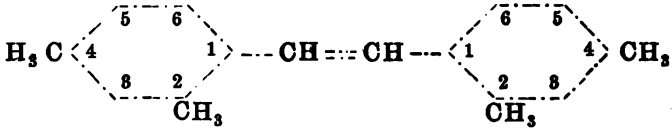
Digitized by Google

mit Zinn- und concentrirter Salzsäure gekocht, dann in kohlensaurem Natron aufgelöst und aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden. Man erhält so ziemlich reine Xylylsäure (1.2.4) vom Schmelzpunkt 122°. Denselben Schmelzpunkt fand Kekulé für seine aus gewöhnlichem Bromxylol mit Natrium und Kohlensäure dargestellte Xylylsäure, während reine Xylylsäure nach Fittig bei 126° schmilzt.

Zur Analyse wurde die Säure nur einmal aus Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	72.00	71.69
Wasserstoff	6.67	6.84.

Beim Xylol geht also nie, beim Toluol das eine CH_3 an die Parastellung, gegenüber den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen, und somit ist die Stellung der andern Methylgruppe durch die Stellung 1, 3 des Xylols festgestellt. Es ist also das Tetramethylstilben aus Steinkohlentheerxylol zum grössten Theil wenigstens



Monochloraldehyd und Mesitylen.

Beim Mesitylen wurde das eine Mal Bichloräther, das andere Mal nach Paterno dargestelltes Monochloracetal zum Ausgangspunkt genommen. In beiden Fällen war aber die Ausbeute am Produkt der trocknen Destillation so gering, dass eine nähere Untersuchung mit grossen Kosten verbunden gewesen wäre. Immerhin steht fest, dass der Hauptmenge nach ein ziemlich hochsiedendes Oel entsteht, welches genau das Verhalten des Diphenyläthylens zeigt und höchst wahrscheinlich nichts anders ist als ein Hexamethylisostilben

$$CH_2 = C\begin{matrix} C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \\ C_6H_2 \cdot (CH_3)_3 \end{matrix}.$$

Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird durch den Kohlenwasserstoff zuerst vollkommen entfärbt, dann entweicht BrH in Strömen, und es bleibt ein beim längeren Stehen an der Luft erstarrendes Oel. Man erhält so prachtvolle Prismen, die bei niedriger Temperatur schmelzen; aber selbst bei sehr langem Stehen erstarrte das Oel nie vollständig, und die Destillation schien es theilweise zu zerstören.

Monochloraldehyd und Chlorbenzol.

Während bei substituirten Benzolen, welche Methyl an Stelle von Wasserstoff enthalten, man bis zum Mesitylen hinaufsteigen muss, um

Digitized by Google

das Molekül gewissermaassen so zu beschweren, dass die Umlagerung vollkommen unmöglich wird, genügt schon der Eintritt eines Chloratoms in das Benzol, um die Bildung von Stilbenen zu verhindern und der Reaction ihren regelmässigen Gang zurückzugeben. Das angewandte Chlorbenzol siedete constant bei 132°. Es verbindet sich weniger leicht mit Monochloraldehyd als das Benzol, und das Produkt der trocknen Destillation dieser Verbindung ist ein farbloses, bei etwa 280—285° siedendes Oel. Allem Anschein nach wird so nichts anders ders erhalten als ein Dichlordiphenyläthylen $CH_2 = C\langle^{C_6H_4Cl}_{C_6H_4Cl}$.

Von Natrium wird der Kohlenwasserstoff äusserst leicht, wohl unter Bildung von diphenylartigen Körpern angegriffen. Mit Brom verbindet es sich weniger leicht als das Diphenyläthylen, und auch von der gewöhnlichen Chromsäuremischung wird er ziemlich schwer oxydirt. Charakteristisch ist, dass bei der Oxydation keine Spur einer aromatischen Säure entsteht, was in der Regel nur bei Isostilbenen geschieht.

Monochloraldehyd und Naphtalin.

Das Produkt der trocknen Destillation des Dinaphthylmonochloräthans ist ein über 360° siedendes Oel, welches auch beim längeren Stehen nicht erstarrt. In Lösung von Schwefelkohlenstoff verbindet es sich mit Brom unter Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Dies Verhalten ist aber durchaus nicht charakteristisch für den Kohlenwasserstoff, da Naphtalin genau dieselbe Eigenschaft zeigt. Das so entstandene Bromid ist ein zähflüssiges Oel, das nicht näher untersucht wurde. Nur die Oxydation konnte die Natur des Körpers aufklären. War es ein dem Diphenyläthylen entsprechendes Dinaphtyläthylen, so musste Dinaphthylketon entstehen; entsprach es dem Stilben, so musste man aus einem Molekül Kohlenwasserstoff zwei Moleküle Naphtoësäure erhalten. Letzteres ist nun scheinbar der Fall. Indess wird bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zugleich die Nitrogruppe in den Kohlenwasserstoff eingeführt, und genau wie Fittig bei der Oxydation von Methylnaphtalin erhält man auch hier eine Säure von sehr unliebsamen Eigenschaften, die nicht näher untersucht wurde. Ich glaube dennoch mit Sicherheit annehmen zu können, dass beim Erhitzen der Verbindung von Naphtalin mit Monochloraldehyd molekülare Umlagerung stattgefunden hat, und dass dem Kohlenwasserstoff also folgende Formel zukommt:

$$\begin{matrix} CH \cdot C_{10}H_7 \\ \| \\ CH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$$

Digitized by Google

X.

411. E. Hepp: Ueber die Verbindung von Crotonchloral mit Benzol.

Diphenyltrichlorquarten.

Man hat bis jetzt Verbindungen von Methyl- und Aethylaldehyd mit aromatischen Kohlenwasserstoffen kennen gelernt; von höheren Aldehyden wusste man nach den Angaben von Baeyer nur so viel, dass das Crotonchloral ebenfalls mit Benzol eine Verbindung eingeht[1]). Diese soll nun etwas näher beschrieben werden.

4 Theile Benzol und 5 Theile Crotonchloralhydrat werden unter beständigem Schütteln mit einem Gemisch von etwa gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure versetzt, bis ungefähr das dreifache Volumen der ursprünglichen Flüssigkeit hinzugegeben ist. Dann lässt man die Flüssigkeit einen Tag ruhig stehen, giesst die gebildete krystallinische Masse in das 10—20fache Volumen Wasser, befreit die wieder geschmolzene Masse durch öfteres Waschen mit heissem Wasser von unzersetztem Crotonchoral, und lässt den Körper unter Anwendung von Thierkohle aus kochenden Alkohol auskrystallisiren. Auf diesem Wege wird die Verbindung sofort rein und beinahe quantitativ erhalten.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{16} H_{13} Cl_3$.	Gefunden.
Kohlenstoff	61.64	61.39
Wasserstoff	4.17	4.25
Chlor	34.19	34.12.

Demnach hat die Reaction wieder nach dem gewöhnlichen Schema stattgefunden:

$$C_3 H_2 Cl_3 . CHO + 2C_6 H_6 = C_3 H_2 Cl_3 . CH(C_6 H_5)_2 + H_2 O.$$

Nur in den letzten Mutterlaugen bleiben Spuren von einem gelben zähflüssigen Oele, über dessen Natur ich nichts Näheres angeben kann.

Das Diphenylbichlorquarten, aus Aetheralkohol umkrystallisirt, bildet farblose, halbzolllange Prismen, die bei 80° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Salzsäureentwicklung sich zersetzen. 1 Theil löst sich bei 25° in etwa 2 Theilen Aether und in 48 Theilen abs. Alkohol. Der Kohlenwasserstoff ist somit schwer löslich in kaltem Alkohol und leicht löslich in Aether; er ist ebenfalls leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Cloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Ueber die Krystallform hatte Hr. C. Hintze die Güte mir Folgendes mitzutheilen:

---

[1]) Diese Berichte VI, 223.

Digitized by Google

Krystallsystem: Monoklinisch.
Axenverhältniss: Klinodiagonale (a) zur Orthodiagonale (b)
$a : b = 1.0865 : 1$
Axenschiefe (γ) = 120° 8′ 7″
Flächenzeichen: ∞P, $\infty \breve{P} \infty$, oP.

Die farblosen durchsichtigen Krystalle sind nach p nadelförmig ausgedehnt, die Flächen glänzend.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene, der Axenwinkel ist spitz und die erste Mittellinie ungefähr parallel der Verticalaxe.

Dinitrodiphenyltrichlorquarten.

Durch Eintragen der Crotonchloralverbindung in rauchende Salpetersäure erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwach gelb gefärbten Tafeln, die in Schwefelkohlenstoff und kaltem Alkohol schwer löslich sind, leicht löslich dagegen in Aether, Benzol und Chloroform. Schmilzt und zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Zusammensetzung: $C_{16} H_{11} Cl_3 (NO_2)_2$ (Gef. 26.27 pCt. Chlor, Ber. 26.53 pCt.) Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium eine nicht untersuchte Amidobindung.

Diphenyltrichlorquartendisulfosäure.

Durch Erwärmen der Crotonchloralverbindung mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Das Barytsalz ist unkrystallinisch und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt. Zusammensetzung: $C_{16} H_{11} Cl_3 S_2 O_6 Ba$. (Gef. 22.60 pCt. Barium, ber. 23.05 pCt.)

Die Einwirkung alkoholischer Kalilauge und anderer HCl entziehender Mittel führte zu keinem Resultat. Ueberhaupt war leider das Produkt der Einwirkung der weiteren Reagentien keineswegs erfreulicher Natur, und es wurden immer dicke, zähflüssige und nicht destillirbare Oele erhalten, so dass von einer weiteren Untersuchung des Diphenyltrichlorquartens Abstand genommen werden musste.

---

412. Friedr. Mohr: Ueber Alkoholgährung.

(Eingegangen am 30. October.)

Ueber diesen Gegenstand ziehen sich schon eine Anzahl Abhandlungen durch diese Berichte, ohne dass darüber ein zuverlässiges Resultat erstattet worden wäre. Die Veranlassung dazu gab ein Artikel von Hrn. Oscar Brefeld (d. Ber. 1874, S. 281), worin er, entgegen allen bisherigen Erfahrungen, den Satz aufstellt, dass die Alkoholhefe zu ihrer vegetativen Entwickelung und Vermehrung des freien Sauerstoffs in gleicher Weise wie andere Pflanzen nöthig habe.

Digitized by Google

Dieser Satz ist absolut falsch und durch Erfahrung und exacte Versuche vollständig widerlegt, und zwar lange vor dem Erscheinen des ersten Aufsatzes von Brefeld. Es scheinen demselben aber die sehr genauen Versuche früherer Forscher unbekannt geblieben zu sein, und da auch die Gegner von Brefeld's Ansicht nicht davon sprechen, so habe ich den Vortheil, ohne auf die Discussion dieser Frage in diesen Berichten einzugehen, meine Behauptung aus älteren Thatsachen zu beweisen.

Zunächst die Erfahrung. Wenn ein Fuder guten Traubenmostes von 20 pCt. Zuckergehalt regelmässig in Gährung geräth, so dauert diese Gährung 3 bis 4 Wochen ununterbrochen fort. Es bilden sich neue Hefenzellen bis zu Ende, und die früheren sterben ab und fallen als Drub zu Boden. Schliesst man das Fass mit einem guten Korke, in welchem eine doppelt gebogene Glasröhre von 5—6 Mm. Weite angebracht und aussen in Wasser getaucht ist, so ist jeder Zutritt von Sauerstoff abgeschnitten, und die Kohlensäureblasen durchdringen das Wasser mit dem Geknatter eines Trommelwirbels.

Die 1000 Liter Most enthalten 200 Kilogr. Traubenzucker, und nach dem Verhältniss von 198 : 88 entwickeln dieselben 88.9 Kilogr. Kohlensäure. Nimmt nun 1 Gr. Kohlensäure bei 0° und 760 Mm. Bar. ein Volumen von 0.50848 Liter ein, so geben obige 88900 Gr. Kohlensäure ein Volumen von 45.204 Liter und bei einer Kellertemperatur von 10° R. nehmen sie ein Volumen von 46.899 Liter ein. Ein Fuder Most entwickelt also nahezu 47 Fuder Kohlensäure. Diese Kohlensäure ist nach wenigen Tagen kräftiger Gährung vollkommen rein und wird von Aetzkali ganz verschluckt. Wie sollte es nun möglich sein, dass bei einer Temperatur von 22—24° R., und bei der Entwickelung dieser Kohlensäure in unendlich feinen Bläschen nicht aller Sauerstoff ausgeführt und ausgewaschen wäre. Es haben sich also in der letzten Zeit der Gährung doch immer noch Hefenzellen gebildet und sind auch durch die vollendete Gährung verbraucht worden. Die Gährung wird unterbrochen, wenn es entweder an Hefe oder Zucker fehlt, und im Falle beide nicht fehlen, durch die Zunahme des Alkohols. Bei unserer Kellertemperatur geht die Gährung selten über 12—13 pCt. Alkohol, in wärmeren Kellern und im Süden 2 bis 3 pCt. höher. Diese Erfahrungen werden in jedem Weinlande jedes Jahr tausendmal wiederholt und sind so beweisend, wie ein eigens angestellter Versuch.

Ganz entscheidend sind aber die Versuche von van den Broek, Prof. d. Phys. u. Chem. zu Utrecht, aus dem Jahre 1858, welche in Liebig's Annalen, 115, 75, mitgetheilt sind. Derselbe füllte kleine Medicingläser mit Quecksilber und erhitzte diese in einem Sandbade bis etwas unter den Siedepunkt des Quecksilbers, brachte sie dann in das Vacuum unter beständiger Erschütterung, so lange sich noch eine

Digitized by Google

Luftblase wahrnehmen liess. So verbreitet wurden diese Gläser in vorher bis fast zum Sieden erhitztem Quecksilber umgekehrt und befestigt. Nun schnitt er von einer reifen Traubenbeere mit einem erhitzten Messer ein kleines Segment ab, und drückte unter dem Quecksilber den Saft der Beere aus, der sogleich in dem Glase in die Höhe stieg. So wurde fortgefahren bis eine genügende Menge Saft ohne jede Luftblase in den Gläsern enthalten war. Der Saft hielt sich jahrelang ohne Veränderung, und es wurde dadurch die Thatsache bestätigt, dass ohne Keime keine Gährung eintrat. Reiner Sauerstoff aus chlorsaurem Kali und filrirter Luft bewirkten ebensowenig Gährung, und es wurde dadurch in den schon damals herrschenden Ansichten nichts geändert, auch ist dies soweit nicht gegen O. B. gerichtet. Um nun die Wirkung von Hefezellen ohne Sauerstoff zu erforschen, brachte van den Broek reife Traubenbeeren in einen Kolben, der mit einer Kautschukkappe geschlossen war, durch welche zwei rechtwinklich gebogene Glasröhren luftdicht hindurch gingen. Die im Kolben enthaltene Luft wurde einmal mit Kohlensäure, ein andermal mit Wasserstoff verdrängt und dann die Traubenbeeren zerdrückt. Alle unter diese Umstände gebrachten Traubensäfte, sich selbst in einer Atmosphäre überlassen, welche, soweit es auf die beschriebene Art möglich war, von gemeiner Luft befreit war, kamen in Gährung, wie wenn sie in freier Luft gestanden hätten, und es schieden sich primitive Hefenzellen ab. Nach 3 oder 4 Tagen, als die Gährung aufgehört hatte, öffnete er den Kolben und saugte mit einer unten etwas umgebogenen Röhre eine kleine Menge der Hefenzellen auf und liess sie augenblicklich unter die vorbereiteten mit ruhigem Traubensaft gefüllten Gläser im Quecksilber steigen. Ohne Ausnahme begann nun die Gährung in allen 12 Gläsern im Verlauf von einer oder zwei Stunden, und nach einigen weiteren Stunden war der darin enthaltene Saft durch das entwickelte Kohlensäuregas ausgetrieben.

In einer andern Abhandlung (Liebig's Annalen 115, 238) hat Hermann Hoffmann den Beweis geliefert, dass conservirter Most durch trocknes Abschabsel von einer Traubenbeere in einer umgekehrten Glasröhre alsbald in Gährung übergeht. Alle diese Thatsachen beweisen unzweifelhaft, dass zum Wachsthum von Hefe Sauerstoff nicht erforderlich ist.

Hr. Brefeld hat aber gar keine Beweise beigebracht, um seinen Satz von der Unentbehrlichkeit des Sauerstoffs festzustellen. Dies würde ihm auch wohl sehr schwer gefallen sein, denn der gewöhnliche Verlauf der sog. geschlossenen Gährung beweist in unzähligen Fällen und im Grossen, dass die Gährung auch ohne Sauerstoff eintreten und bis zu Ende fortschreiten kann. Diesen Thatsachen gegenüber können die Culturversuche Brefeld's von wenigen Hefenzellen unter dem Deckglase des Mikroskops gar nicht in's Gewicht fallen.

Digitized by Google

Wenn er das Fortleben seiner Hefezellen in einem Strome von Kohlensäure einem kleinen Gehalte derselben an Sauerstoff zuschreibt, so ist das eine blosse Behauptung, welche von den obigen Thatsachen widerlegt wird. Es ist demnach der zweite Satz von Brefeld. „Bei Luftabschluss, beim Abschluss vom freien Sauerstoff kann die Hefe nicht wachsen", ein offenbarer Irrthum, der in die Praxis der Gährung eine grosse Verwirrung bringen könnte.

Sodann sagt er: 5) Die nicht wachsende, vom Zutritt des freien Sauerstoffs abgeschlossene lebende Hefe erregt in Zuckerlösung alkoholische Gährung.

Das ist Alles schon dagewesen und zwar in viel bestimmterer Form. Im Jahre 1860 hat Friedrich Anthon in Dingler's polyt. Journal (157, 220) den Satz aufgestellt, dass die Bildung der Hefe das Resultat eines Vegetationsprocesses sei, der mit der unmittelbaren Bildung von Alkohol gar nichts zu schaffen habe, dass dagegen die Hefenwirkung in Bezug auf geistige Gährung das mit dem Absterben, Verwesen der lebenden Hefenspitze zusammentreffende und dadurch bedingte Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure sei.

Wir haben in der Wein- nnd Biergährung zwei ganz gleiche, aber in den Verhältnissen der Stoffe sehr verschiedene Vorgänge. Beim Traubenmost haben wir viel Zucker und wenig Albuminstoffe, bei der Bierwürze haben wir wenig Zucker und viel Albuminstoffe. Die Folge ist, dass bei der Weingährung alle Hefestoffe verbraucht werden und als unthätige Hefe, Drub, zu Boden zu fallen. Bei der Bierwürze entsteht neben den zur Gährung verbrauchten Hefezellen eine grosse Menge frisch gebildeter und wegen Mangel an Zucker nicht mehr verwendbarer Hefezellen. Diese obergährige Hefe, welche literweise oben abfliesst, kann in reinem Zucker Gährung erregen. Wäscht man die Bierhefe mit destillirtem Wasser aus, um jede Spur löslicher Albuminstoffe zu entfernen, und vermischt man sie mit einer reinen Lösung von Rohr- oder Traubenzucker, so geräth dieser in Alkoholgährung und wird vollständig in Alkohol und Kohlensäure umgesetzt, wenn die Menge der Hefe genügend war, und auch so viel Wasser vorhanden war, dass die Gährung nicht durch den gebildeten Alkohol (10 bis 12 pCt.) zum Stehen gebracht wird. Hier kann von einer Bildung von Hefe keine Rede sein, weil keine Albuminstoffe mehr vorhanden waren. War der Zucker in genügender Menge vorhanden, so ist die Hefe vollständig todt und kann keine fernere Gährung bewirken. Ein alter Versuch von Thenard hat gezeigt, dass die Trockensubstanz der Hefe nur $1\frac{1}{2}$ pCt. von dem Gewicht des vergohrenen Zuckers betrage. Es ist also der Satz richtig, dass die Bildung der Hefe nichts mit der Alkoholgährung zu schaffen habe, denn in der Bierwürze entsteht sehr viel Hefe, aber wenig Alkohol, und im Weinmost ist nach der Gährung viel Alkohol und gar keine frische Hefe vorhanden. Der

Digitized by Google

obige Satz in der Arbeit von Brefeld ist demnach nicht geradezu unrichtig, aber doch weit überholt. Hierdurch ist dann auch die Aeusserung von Moritz (d. Ber. S. 158), dass Hefenwachsthum und Gährung in einer gewissen directen Proportionalität stehen, widerlegt. Wie wenig richtig Brefeld den eigentlichen Verhalt der Sache erkannt hat, geht aus seiner letzten Aeusserung (d. Ber. S. 1068) hervor, wonach „Hefekeime und entwickelte Hefe ein und dasselbe sind, und dass zwischen Entwickeln und Vermehren physiologisch kein prinzipieller Unterschied bestehe.“ Es würde daraus folgen, dass eine Dattel mit einem Dattelbaume gleichbedeutend wäre, und dass das Reifen eines Weizenkornes dem Wachsen einer Aehre gleichkäme. Sodann bekämpft Brefeld die Ansicht, dass die Hefe statt freien Sauerstoff für ihre Entwicklung und Vermehrung gebundenen Sauerstoff aus sauerstoffreichen Verbindungen, wie etwa aus Zucker, entnehmen könne. Hier scheint er sich eine vergebliche Mühe zu machen, denn diesen Satz hat Niemand behauptet. Man weiss ja gar nicht einmal, ob die fertige Hefe mehr Sauerstoff enthalte, als die Albuminstoffe, aus denen sie entsteht, und hat danach gar kein Bedürfniss einen Ueberschuss von Sauerstoff zu erklären. Nun beträgt die Hefe nur einen sehr kleinen Theil (0.015) vom Zucker, und der Zucker geht nach seiner Formel in Alkohol und Kohlensäure auf. Ueber die Zusammensetzung der Hefe, welche aus einer stickstofffreien Hülle und einem stickstoffhaltigen Inhalte besteht, können wir schon aus dem Grunde nichts wissen, weil wir Inhalt und Hülle nicht trennen können; dagegen ist sehr zu vermuthen, dass der Albumingehalt der Hefezelle qualitativ mit dem Albumin der Pflanzen übereinstimme, nach Analogie der Ernährung der Thiere.

Ob sich Hefezellen aus Albuminstoffen auch ohne Gegenwart von Zucker bilden könne, ist nicht ermittelt und sogar zweifelhaft, denn einerseits bedarf die Hefe eines stickstofffreien Körpers zur Bildung ihrer Hülle, andererseits können wir die Hefe nur aus der Alkoholgährung unzweifelhaft erkennen, die ohne Zucker nicht stattfinden kann.

Endlich macht sich Hr. Brefeld viel mit der Affinität der Hefe zum Sauerstoff zu schaffen und sagt in seiner Abhandlung vom 25. Juli 1873: „7) Die Hefezelle hat eine grosse Anziehung zum freien Sauerstoff; sie vermag in Kohlensäure zu wachsen, die weniger als $\frac{1}{6000}$ Volum freien Sauerstoff enthält, und den Sauerstoff vollständig aufzunehmen. Die Hefe ist durch diese Eigenschaft als ein äusserst feines Reagens auf Sauerstoff anzusehen.“

Dieser Satz ist in der That neu, aber nicht wahr. Die Hefe hat als ein eiweissartiger Körper nicht mehr Anziehungskraft zum Sauerstoff, als die andern Albuminstoffe. Der freien Luft ausgesetzt bietet sie den ergiebigsten Boden einer reichlichen Schimmelbildung. Dazu gehören aber neue Schimmelsporen und die Hefe giebt dann nur den

Digitized by Google

Stoff zu dem Schimmel ab. Die Schimmelsporen können sich in zwei verschiedenen Formen entwickeln: 1) bei Gegenwart von Luft als Schimmel; 2) bei Abschluss von Luft in albuminosen Flüssigkeiten als Hefepilz. Den Beleg dazu bietet der Aepfelbrei und der rothe Wein. Wenn die süssen Aepfel behufs der Weinbereitung zerstossen oder zerquetscht sind und einen steifen Brei bilden, so beginnen sie bald zu schimmeln. Mengt man aber den Schimmel mit der ganzen Masse unter, so beginnt im Innern des Breies die Alkoholgährung und mit der Entwicklung der Kohlensäure hört die Schimmelbildung vollständig auf. Schimmel wächst nur in sauerstoffhaltiger Luft. Welchen Antheil der Sauerstoff an diesem Lebensvorgang nimmt, ist unbekannt. Das Schimmeln fand oben nur statt, weil die Sporen in der steifen Masse nicht untersinken konnten. Beim rothen Wein fangen die zerquetschten Beeren sogleich an in Alkoholgährung überzugehen. Dies geschieht in stehenden Fässern oder Kufen, die oben nur mit einem Deckel und zwischengelegten Tuche bedeckt sind. So lange reichliche Kohlensäurebildung stattfindet, zeigt sich nicht die kleinste Spur von Schimmel. Nach drei Wochen, wo die Gährung zu Ende geht und Luft durch Diffusion in den leeren Raum der Kufe eintritt, zeigt sich wieder Schimmelbildung. Der Kahm, jene weisse Schichte auf jungem Weine, entsteht nur in lufthaltigen Fässern und ist nur reiner Schimmel. Lässt man die Luft durch Baumwolle in das Fass treten, so entsteht kein Kahm, und die durch den Sauerstoff veränderten Albuminstoffe schlagen sich nieder, aber nicht als Hefe. Weine, welche keine Albuminstoffe mehr enthalten, ziehen auch keinen Kahm, so Sherry, Madeira, alter Rheinwein. Dass die Hefezelle in einer Kohlensäure leben könne, welche weniger als $\frac{1}{6000}$ Volumen Sauerstoff enthalte, ist von Hrn. Brefeld nur so hingesetzt, weil er einmal den Sauerstoff als zu ihrem Leben nothwendig erklärt hat. Wenn 1 Vol. Traubenmost 47 Volume Kohlensäure entwickeln kann, so muss sich das Verhältniss in jedem Augenblicke ändern; und wenn die Hefe den Sauerstoff soll vollständig aufnehmen können, so müsste damit auch die Gährung stille stehen. Ganz entgegengesetzt sehen wir ein Fuder Most fast drei Wochen chemisch reine Kohlensäure entwickeln. Es ist also unbegreiflich, wie Hr. Brefeld, ohne Beweise beizubringen, immer wieder auf seine erste Behauptung zurückkommt, als wenn daran das Geringste gelegen wäre, das letzte Wort zu behalten. Was Hr. Brefeld pflanzenphysiologische Untersuchungen nennt, sind blosse Behauptungen ohne Unterlage und ohne Kenntniss dessen, was schon da gewesen ist. Wir wissen nun eigentlich von der Alkoholgährung nicht mehr, als dass sie mit dem Zerfallen der Hefezellen in einem geraden Verhältniss steht. Wie und warum das geschieht, wird uns wohl noch lange, wie alle vitalen Vorgänge, ein Geheimniss bleiben.

Digitized by Google

413. A. Faust u. J. Homeyer: Ueber Wurmsamenöl und Cynen.

(Eingegangen am 30. October.)

Das Wurmsamenöl ist wiederholt chemisch bearbeitet[1]) worden von Völkel, Kraut und Erdmann, Kraut und Wahlforss und Hirzel. Das Ergebniss dieser Arbeiten ist, dass das Wurmsamenöl wesentlich aus einem bei 174—175° siedenden sauerstoffhaltigen Körper besteht, der sich durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure in einen andern sauerstofffreien Körper von gleichem Siedepunkt verwandelt.

Völkel stellte beide Körper zuerst dar; er giebt an, dass der sauerstoffhaltige Körper durch Behandeln mit Aetzkali nicht verändert wird, legt ihm nach seinen Analysen die Formel $C_{12}H_{10}O$ bei und findet das spec. Gew. bei 20° 0.919.

Kraut bestätigte diese Angabe von Völkel; er liess das spec. Gew. durch Erdmann feststellen und dieser fand es für das blos zum constanten Siedepunkt rectificirte Oel bei 20° 0.9121, für das mit weingeistigem Kali gekochte Oel bei 20° 0.9120. Kraut fand es auffallend, dass die Dampfdichte kein Resultat ergab, welches gestattete, die Formel von Völkel $C_{24}H_{20}O_2$ definitiv festzustellen; Kraut fand die Dampfdichte 5.47, 5.62, 5.40, während der Formel von Völkel die Dampfdichte 6.22 zukommt. Kraut hält deshalb das Oel für ein Gemenge von $C_{20}H_{18}O_2$ mit einem Kohlenwasserstoffe vielleicht von der Formel $C_{20}H_{16}$.

Wir haben Wurmsamenöl nach diesen Angaben rectificirt; es siedete nach einer Reihe von fractionirten Destillationen bei 173 bis 174° unzersetzt und ohne Abspaltung von Wasser und besass ein spec. Gew. von 0.913 bei 20°. Es ist eine farblose, mitunter auch schwach gelbliche Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen Wurmsamengeruch besitzt; doch ist dieser Geruch feiner und angenehmer als bei dem rohen Oele.

Das Wurmsamenöl besteht, wie es uns scheint, nur aus diesem einen Körper, der in dem rohen Oel mit harzartigen Substanzen verunreinigt ist.

Wir erhielten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen

C	75.5	75.49
H	11.8	11.72

während Völkel und Kraut andere Werthe fanden.

Völkel fand

C	79.90	79.74	79.87
H	11.30	11.30	11.32

[1]) Annalen Ch. Ph. 88, 110; 87, 312; 89, 358; 128, 293. Archiv der Pharm. 111, 104. Jahresbericht der Chemie 1854, 591; 1855, 655.

Digitized by Google

und Kraut erhielt aus dem blos rectificirten Oele

C	78.65	79.51	80.14
H	11.63	11.11	11.99

und aus dem Oele, welches mit weingeistigem Kali gereinigt war,

C	78.34	79.63	79.66	78.83
H	11.72	11.78	11.77	11.88.

Wir unterlassen es vorläufig dem Grund der Abweichungen dieser Analysen im Kohlenstaffgehalt nachzuspüren, oder eine Formel aus den Zahlen zu berechnen und wollen uns heute mehr mit dem Cynen beschäftigen.

Wie bereits oben bemerkt, ist das Cynen zuerst von Völkel durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Wurmsamenöl dargestellt worden. Völkel fand den Siedepunkt bei 173—175° und legte ihm die Formel $C_{12}H_9$ bei; er nahm an, dass das Cynen aus Wurmsamenöl durch Austritt von H und O entstanden sei: $C_{12}H_{10}O - HO = C_{12}H_9$. Völkel bemerkt, dass das Cynen von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert werde, sich aber in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gepaarten Säure auflöse.

Später stellten Kraut und Wahlforss auf dieselbe Weise Cynen dar, fanden den Siedepunkt bei 172—174° und berechneten aus ihren Analysen die Formel $C_{20}H_{16}$ [1]) welche heute noch als richtig angenommen wird. In neuerer Zeit stellte Graebe [2]) Cynen dar durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Wurmsamenöl. Graebe führt an, dass das so erhaltene Cynen bei 174—175° siede und bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure wesentlich Terephtalsäure gebe. Ferner, dass es sich mit concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte ohne Bräunung und ohne Auftreten von schwefliger Säure in Cynensulfosäure verwandle. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefere diese Cynensulfosäure nicht das Phenol des Cynens, sondern dasjenige des Cymols.

Wir haben das Cynen nach dieser Angabe von Graebe dargestellt. Die Ausbeute ist eine gute, wie auch Graebe hervorhebt. Das so erhaltene Cynen besass nach dem Schütteln mit Kalilauge, dann mit Wasser und endlich mit concentrirter Schwefelsäure und wiederholten Rectificationen über Natrium, den Siedepunkt 174—176° und den Geruch des Cymols, gab bei der Oxydatation mit verdünnter Salpetersäure Paratoluylsäure (178° Schmelzpunkt), die ausserdem noch durch ihr Calciumsalz characterisirt wurde. Bei der Elementaranalyse erhielten wir auch die Zahlen für Cymol.

---

[1]) Das bis hierher gebrauchte Atomgewicht des Kohlenstoffs ist das alte.
[2]) Diese Ber. V, 680.

Digitized by Google

Berechnet für Cynen.		Cymol.		Gefunden.	Gefunden von Völkel.	
C_{10}	88.23	C_{10}	89.55	C 89.49	C 88.70	88.79
H_{16}	11.77	H_{14}	10.45	H 11.09	H 11.14	11.13.

Wir sehen, dass auch die alten Analysen von Völkel besser für $C_{10}H_{14}$ als für $C_{10}H_{16}$ stimmen.

Für Paratoluylsaures Calcium $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$ haben wir

	Gefunden.	Berechnet.
Ca	12.77	12.9
$3H_2O$	14.66	14.33.

Zur weiteren Bestätigung, dass das sog. Cynen nichts anderes als Cymol sein kann, haben wir es noch durch rauchende Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt und diese in das Bariumsalz verwandelt. Letzteres krystallisirte in den so characteristischen, fettglänzenden Schuppen, in welchen das Cymolsulfosaure Barium zu krystallisiren pflegt und zeigte auch bei der Analyse die Zusammensetzung desselben.

Berechnet für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$.		Gefunden.	
Ba	24.3	23.8	—
$3H_2O$	8.75	8.9	8.94.

Wir glauben hiernach an der Identität des Cynens mit Cymol nicht mehr zweifeln zu können.

Göttingen, im October 1874.

---

414. A. Faust und J. Homeyer: Ueber Eucalyptusöl.

(Eingegangen am 30. October.)

Vor einiger Zeit [1]) theilten wir mit, dass das sogenannte Eucalyptol von Cloëz nichts Anderes ist, als ein Gemisch eines Terpens mit Cymol und erwähnten, dass in dem Eucalyptusöl noch zwei andere Körper enthalten seien, von denen der eine bei etwa 156°, der andere über 200° siede. Wir haben inzwischen diese beiden Körper untersucht und theilen nachstehend die Ergebnisse mit.

Die eine Flüssigkeit hatte nach vielen fraktionirten Destillationen den Siedepunkt 150—151° und besass die Eigenschaften eines Terpens; sie entflammte mit Jod und verharzte beim Stehen an der Luft. Die Elementaranalyse bestätigte die Formel eines Terpens:

	Berechnet für	Gefunden.
C_{10}	88.23	87.74
H_{16}	11.77	11.86.

Dieses Terpen kommt im Eucalyptusöl nur in sehr geringer Menge vor.

[1]) Diese Berichte VII, S. 63.

Digitized by Google

Der andere Körper war nach vielen fraktionirten Destillationen eine bei 216—218° siedende, ölige, farblose, am Licht schwach gelblich werdende und in wässrige Kalilauge unlösliche Flüssigkeit.

Bei der Verbrennung gab sie Zahlen, die uns über die Formel zweifelhaft liessen:

	Berechnet für				Gefunden.	
C_{10}	80.00	C_{10}	78.9	C	79.56	79.15
H_{14}	9.33	H_{16}	10.5	H	9.95	10.32
O		O				

Berücksichtigt man die Unlöslichkeit dieses Körpers in wässriger Kalilauge, so ist es wahrscheinlich, dass er kein Oxycymol — welches sich wegen seiner phenolartigen Natur darin lösen würde — sondern ein kampherartiger Körper ist.

Beim Erhitzen und späteren Destilliren mit Schwefelphosphor bildet sich aus diesem Körper reichlich Cymol, welches nach weiterer Reinigung bei 174 — 175° siedet und bei der Verbrennung folgende Werthe gab:

	Berechnet für	Gefunden.
C_{10}	89.55	89.28
H_{14}	10.45	10.87.

Dann wurde dies Cymol noch in seine Sulfosäure übergeführt und aus dieser das Bariumsalz $(C_{10}H_{13}SO^3)_2$ Ba + 3 H_2O dargestellt und analysirt; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

Das ätherische Oel von Eucalyptus globulus ist demnach ein Gemenge von

1. einem bei 150—151° siedendem Terpene,
2. einem zweiten, höher, bei etwa 172 — 175° siedendem Terpene,
3. Cymol,
4. einem sauerstoffhaltigen Körper, der zum Cymol in naher Beziehung steht.

Das unter 2. angeführte Terpen und das Cymol bilden den Hauptbestandtheil des Eucalyptusöles, vielleicht neunzehntel des Ganzen, und in diesem Hauptbestandtheile verhält sich seiner Menge nach das Terpen zum Cymol wie 2 : 1.

Göttingen, 1874.

---

415. Oscar Jacobsen: Condensation höherer Ketone.

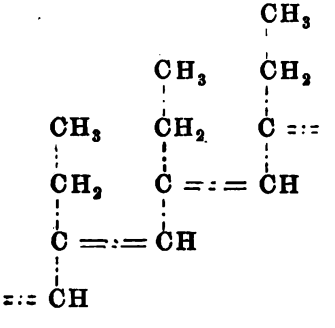
(Eingegangen am 30. October.)

Wenn man von der Baeyer'schen Hypothese über die Bildung des Mesitylens aus Aceton ausgeht, so erscheint auf zweierlei Weise auch aus höheren Ketonen die Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-6} construirbar.

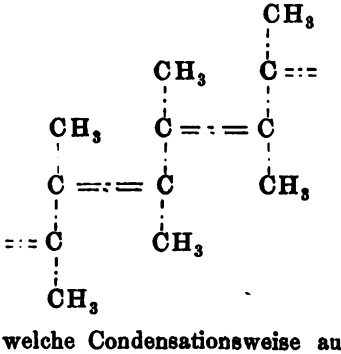
Digitized by Google

In allen Fällen ist die erste Bedingung für die Bildung solcher Benzolderivate, dass der in Form von Wasser austretende Wasserstoff sich von solchen Kohlenstoffatomen trennt, die in dem betreffenden Keton der Carboxylgruppe benachbart sind. —

Einerseits liegt nun die Möglichkeit vor, dass hierbei ausschliesslich die Endgruppe CH_3 solcher Wasserstoffausgabe fähig ist. In diesem Falle ist die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nur aus solchen Ketonen zu erwarten, welche wenigstens an einer Seite des Carboxyls nur die Methylgruppe enthalten. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe werden dann drei symmetrisch gelegene Seitenketten, nämlich dreimal das kohlenstoffreichere Alkoholradical des Ketons enthalten müssen. Auf diese Weise kann z. B. aus dem Methyläthylketon Triäthylbenzol entstehen:



Andrerseits wäre auch eine solche Condensation höherer Ketone nicht undenkbar, bei welcher aus einer dem Carboxyl benachbarten Zwischengruppe CH_2 der Wasserstoff austräte. Dann wäre die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht auf Methylketone beschränkt, und zwar würden Kohlenwasserstoffe mit sechs gleichartigen oder abwechselnd gleichartigen Seitenketten, aus dem Methyläthylketon z. B. Hexamethylbenzol, entstehen können:



Endlich wird, welche Condensationsweise auch die thatsächlich richtige sein mag, die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ungleichartigen Seitenketten dadurch ermöglicht, dass bei Anwendung

Digitized by Google

eines Gemenges von zwei oder drei verschiedenen Ketonen diese sich gemeinsam an der Condensation zu einem Kohlenwasserstoffmolekül betheiligen können.

Bei meinen Versuchen, die bekannten „Brüder zu den aromatischen Körpern" etwas zu verbreitern, bin ich von einem Falle dieser letzteren, complicirteren Art ausgegangen, nämlich von der Condensation eines Gemenges von Methyläthylketon mit gewöhnlichem Dimethylketon.

Einestheils durfte ich hoffen, hierbei mit möglichst geringen Mengen des immerhin schwer zu beschaffenden höheren Ketons zu einem Resultat zu gelangen, und ausserdem hatte ich Grund zu der Annahme, dass ich einen durch Condensation aus gewöhnlichem Aceton und Methyläthylketon entstandenen Kohlenwasserstoff schon einmal unter Händen gehabt hatte.

Als ich nämlich für eine Arbeit über mesitylenschwefelsaure Salze grössere Mengen Mesitylen darstellte, erhielt ich als Nebenproduct in geringer Quantität einen bei etwa 200° siedenden Kohlenwasserstoff. Nach der Analyse des Baryumsalzes[1]) seiner Sulfosäure glaubte ich ihn für ein Tetramethylbenzol halten zu müssen. Auch Fittig und Brückner[2]) erhielten später bei der Mesitylenbereitung einen bei 194—196° siedenden Kohlenwasserstoff, für den sie die Formel $C_{10}H_{14}$ für wahrscheinlich hielten, und H. Rose[3]) bestätigte wenigstens, dass beim Auflösen rohen Mesitylens in erwärmter rauchender Schwefelsäure in geringer Menge eine Sulfosäure entstehe, die ein schwer lösliches Baryumsalz gebe.

Ich habe bei späteren Darstellungen des Mesitylens wiederholt beobachtet, dass bei Anwendung von ganz reinem Aceton keine Spur eines höheren Kohlenwasserstoffs gebildet wird, dass dagegen, wenn das Aceton höher siedende Verunreinungen enthielt, auch das daraus bereitete Mesitylen mit oft nicht unerheblichen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist.

Da nun von Fittig[4]) das Methyläthylketon als ein Bestandtheil des rohen Acetons nachgewiesen ist, so lag die Vermuthung nahe, dass jene höheren Kohlenwasserstoffe auf die oben dargelegte Weise aus Aceton und diesem Methyläthylketon entstanden sein möchten.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, habe ich ganz reines (vollständig zwischen 58 und 59.5° destillirendes) Aceton, mit Methyläthylketon gemischt, der Behandlung mit Schwefelsäure unterworfen, wie bei der Darstellung des Mesitylens. Zu den ersten kleineren Versuchen wurde das Methyläthylketon aus unreinem Aceton durch fractionirte Destillation, Waschen mit concentrirter Chlorcalciumlösung

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. Bd. 146, S. 101.
[2]) - - - Bd. 147, S. 44.
[3]) - - - Bd. 164, S. 54.
[4]) - - - Bd. 110, S. 17.

Digitized by Google

u. s. w. abgeschieden und so weit gereinigt, dass es zwischen 73 und 77° siedete. Nachdem sich hierbei die Bildung von drei höheren Homologen des Mesitylens bestätigt hatte, stellte ich grössere Mengen Methyläthylketon aus dem niedrigst siedenden Antheil des bei der Acetonfabrikation abfallenden Acetonöls dar, begnügte mich nun aber mit einem Grade der Reinheit, bei welchem dies Keton innerhalb der Temperaturgrenzen von 70 und 78° destillirte. 300 CC. dieses noch etwas unreinen Methyläthylketons wurden mit 1200 CC. reinem Dimethylketon und 700 CC. engl. Schwefelsäure vorsichtig gemischt und das Gemisch nach 24stündigem Stehen und Zusatz von Sand destillirt. Von dem mit Natronlauge gewaschenen Kohlenwasserstoffgemenge destillirte ein erheblicher Antheil (fast 55 CC.) erst nach dem Mesitylen bei 170—230°; durch die nun folgende wiederholte Destillation über Natrium wurde diese Menge allerdings erheblich vermindert. Beim Fractioniren ging mehr als die Hälfte zwischen 170 und 190° über, und aus dieser Fraction liess sich nach wiederholtem Schütteln mit wenig Schwefelsäure, die noch Mesitylen aufnahm, durch wiederholte Destillation ein constant zwischen 180 und 184° (corrigirt) siedender Kohlenwasserstoff isoliren. Die Analyse desselben ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$:

	Versuch.		Theorie.
Kohlenstoff	89.42	89.58	89.55
Wasserstoff	10.54	10.50	10.45.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Kochen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.12 mit Rückflusskühler oxydirt. Dabei entstand als wesentliches Produkt eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, welche nach dem Erhitzen mit Zinn und Salzsäure und weiterer Reinigung den Schmelzpunkt 164—166° zeigte und sich überhaupt an ihren Eigenschaften unzweifelhaft als Mesitylensäure erkennen liess. Die Analyse ergab:

		Theorie.
Kohlenstoff	71.32	72.00
Wasserstoff	6.69	6.66.

Gleichzeitig wurde nur sehr wenig Uvitinsäure gebildet.

Jener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ ist danach Dimethyläthylbenzol, in welchem die Seitenketten mit gleicher Gewissheit wie im Mesitylen die Stellung 1, 3, 5 einnehmen.

Dies Dimethyläthylbenzol siedet im ganz reinen Zustande (aus dem Baryumsalz seiner Sulfosäure abgeschieden) zwischen 180 und 182°. Es hat bei 20° das spec. Gew. 0.8644 (gegen Wasser von 4°) und erstarrt nicht beim Abkühlen auf —10°.

In kalter gewöhnlicher Schwefelsäure löst es sich nur langsam, so dass es beim Behandeln des rohen Mesitylens mit einem gleichen Volumen solcher Säure grösstentheils ungelöst bleibt. Es ist dagegen

Digitized by Google

leicht löslich in einem gelinde erwärmten Gemisch von rauchender und gewöhnlicher Schwefelsäure, und beim Erkalten scheidet sich ein Theil der entstandenen Sulfosäure in langen, farblosen Nadeln aus. Diese Sulfosäure bildet ein in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer lösliches Baryumsalz, welches sich beim langsamen Verdunsten der Lösung als eine lockere, aus perlmutterglänzenden Schüppchen bestehende Decke auf der Oberfläche absetzt. Das Salz ist wasserfrei; über 170° beginnt es, sich zu zersetzen. Eine Baryumbestimmung ergab 24.45 pCt. Ba; die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2$ Ba verlangt 24.33 pCt.

Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes ermöglicht eine sehr vollständige Trennung von etwa beigemengtem mesitylenschwefelsaurem Baryum und somit eine bequeme Reinigung des noch mit Mesitylen verunreinigten Dimethyläthylbenzols.

Das Tribromderivat dieses Kohlenwasserstoffs bildet sich beim Eintragen desselben in abgekühltes, überschüssiges Brom. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen, langen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 218° und sublimirt schon bei niederer Temperatur; weit über 360° siedet es und destillirt ohne wesentliche Zersetzung.

Das Trinitrodimethyläthylbenzol, durch Einwirkung eines kalten Gemisches von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten, löst sich kaum in kaltem Alkohol; aus grossen Mengen heissen Alkohols krystallisirt es beim langsamen Erkalten in farblosen, glasharten Nadeln; es ist sublimirbar, schmilzt bei 238° und verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

Das hier beschriebene Dimethyläthylbenzol ist aus Dimethyl- und Methyläthylketon durch den ersten der oben als möglich bezeichneten Condensationsvorgänge gebildet; der zweite würde zu einem Tetramethylbenzol geführt haben.

Daraus war schon zu vermuthen, dass als noch höher siedender Kohlenwasserstoff gleichzeitig Methyldiäthylbenzol, vielleicht auch Triäthylbenzol entstanden sei. Diese Vermuthung bestätigte sich bei der Untersuchung des über 190° siedenden Antheils des Kohlenwasserstoffgemenges.

Durch Fractionirung liess sich daraus verhältnissmässig leicht ein bei 198—200° siedender Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ abscheiden. Die Analyse desselben ergab:

		Theorie.
Kohlenstoff	89.21 pCt.	89.19
Wasserstoff	10.91 -	10.81.

Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.10 genügte, um bei längerem Kochen diesen Kohlenwasserstoff zu oxydiren. Dabei entstand als wesentliches Oxydationsprodukt Uvitinsäure. Nebenher war eine nur

Digitized by Google

sehr geringe Menge einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Säure gebildet. Dieselbe zeigte nach dem Reinigen den Schmelzpunkt 145—148°. Zu einer Analyse reichte ihre Menge nicht aus, so dass ich es unentschieden lassen muss, ob hier eine Methyläthyloxybenzoësäure, oder etwa aus noch anwesenden Spuren Dimethyläthylbenzols nur unreine Mesitylensäure gebildet war.

Das Methyldiäthylbenzol hat bei 20° das spec. Gewicht 0.8790 und siedet bei 198—200°. Sein Tribromderivat löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten in feinen Nadeln krystallirt. Es schmilzt bei 206°.

Wesentlich aus diesem Methyldiäthylbenzol hat der Kohlenwasserstoff bestanden, den ich schon früher aus dem rohen Mesitylen gewann und für $C_{10}H_{14}$ hielt. Die Analyse des Baryumsalzes seiner Sulfosäure [1]) ergab Zahlen, die in der That besser auf diese Zusammensetzung, als auf die a. a. O. fehlerhaft berechnete Zusammensetzung des entsprechenden Derivates eines $C_{10}H_{14}$ passen. Ebenso wird der von Fittig und Brückner erwähnte Kohlenwasserstoff mit dem (vielleicht nicht corrigirten) Siedepunkt 194—196° dieses Methyldiäthylbenzol gewesen sein.

Neben dem Mesitylen und den beiden genannten Homologen desselben war aus dem Gemisch der beiden Ketone — freilich in weit geringerer Menge — noch ein vierter Kohlenwasserstoff entstanden, der nach oft wiederholter Fractionirung bei 217—220° siedete. Seine Zusammensetzung stimmte nach einer Analyse genau auf die Formel $C_{12}H_{18}$; es wurden gefunden:

		Theorie.
Kohlenstoff	88.85	88.89
Wasserstoff	11.11	11.11.

In relativ reichlicherer Menge erhielt ich denselben Kohlenwasserstoff (und ebenfalls das Methyldiäthylbenzol) aus den über 65° übergegangenen Fractionen des rohen Acetons, welche das Methyläthylketon mit nur wenig Aceton gemischt enthalten. Dagegen war die Ausbeute eine unerwartet geringe, als ich möglichst reines Methyläthylketon für sich der Behandlung mit Schwefelsäure unterwarf. Aus 100 CC. dieses Ketons wurden kaum 3 CC. des zwischen 217° und 220° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten.

Die beim Kochen desselben mit verdünnter Salpetersäure entstandenen Säuren vermochte ich bei der geringen Menge meines Materials nicht rein darzustellen, namentlich nicht von den nitrirten Nebenprodukten vollständig zu befreien. Dagegen erhielt ich durch mehrstündiges Kochen mit Chromsäurelösung (1 : 8) eine kleine Menge Trimesinsäure, die, wenn auch zur Analyse nicht ausreichend, doch ge-

[1]) Annal. der Ch. u. Ph., Bd. 146, S. 101.

Digitized by Google

nügte, um den Schmelzpunkt der Säure und die Unlöslichkeit des Baryumsalzes festzustellen.

Bei Berücksichtigung der gleichzeitigen Bildung von Dimethyläthyl- und Methyldiäthylbenzol kann kein Zweifel darüber bestehen, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff symmetrisches Triäthylbenzol ist.

Ein Versuch, diesen Körper durch Darstellung des Baryumsalzes seiner Sulfosäure leichter rein zu gewinnen, führte nicht zum Ziel, da dieses Salz wie seine beiden niedrigeren Homologen ziemlich schwer löslich ist und ausserdem beim Erhitzen desselben mit Schwefelsäure starke Verkohlung eintritt.

Ich werde demnächst weitere Mittheilung darüber zu machen haben, dass auch andere Methylketone sich bei der Condensation durch Schwefelsäure in analoger Weise verhalten, wie das Methyläthylketon; — wenigstens habe ich dies für das Methylpropylketon bereits constatiren können.

Ausserdem beabsichtige ich, die Untersuchung auch auf die nicht der aromatischen Reihe angehörenden Condensationsprodukte der höheren Ketone auszudehnen.

Rostock, den 28. October 1874.

---

416. Eugen Demole: Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 30. October.)

Die Frage, ob Hydrochinon und Brenzcatechin in einander übergehen können, ist häufig, sowohl bejahend als verneinend, beantwortet worden. Früher glaubte man, Protocatechusäure gebe bei der Destillation, je nach den Bedingungen, das eine oder andere Dioxybenzol; man weiss jetzt, dass diese Angabe irrig war, dass diese Säure nur Brenzcatechin und kein Isomeres zu liefern im Stande ist.

Ueberzeugt, dass eine der wichtigsten Aufgaben der Stellungschemie in der Sonderung der zu Uebergängen benutzten Reactionen und der Entscheidung der Frage liege, ob Umwandlungen, wie die angedeutete wirklich vorkommen oder nicht, unternahm ich eine sorgfältige Prüfung der von Lautemann [1]) herrührenden und seither noch nicht wieder untersuchten Angabe, dass die Oxysalicylsäure, wie man dies früher fälschlich von der Protocatechusäure behauptete, bei der Destillation die beiden erwähnten Dioxybenzole liefere.

Meine Versuche ergaben ein mir selbst im höchsten Grade überraschendes und unerwartetes Resultat. Erst nachdem ich dasselbe mit aller möglichen Vorsicht oftmals bestätigt, so dass es mir un-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. 120, p. 318.

Digitized by Google

möglich ist, noch an der Richtigkeit desselben zu zweifeln, entschliesse ich mich, meine Versuche zu veröffentlichen. Dieselben ergaben:

Die Oxysalicylsäure Lautemann's ist ein Gemisch von Protocatechusäure und der (zuerst von Liechti rein erhaltenen) Oxysalicylsäure. Die Bildung von viel Brenzcatechin neben Hydrochinon in Lautemann's Versuch ist also aufgeklärt.

Nichts desto weniger giebt vollkommen reine, absolut von Protocatechusäure befreite Oxysalicylsäure bei der Destillation je nach den Bedingungen entweder nur Hydrochinon, oder ein Gemenge desselben mit wechselnden, aber immer im Verhältniss zum Hydrochinon kleinen Mengen von Brenzcatechin.

Jodsalicylsäuren.

Lautemann stellte zuerst die Jodsalicylsäure dar. Er giebt ihren Schmelzpunkt zu 196° an. Mit Kali giebt sie nach ihm Oxysalicylsäure vom Schmelzpunkt 193°, welche destillirt viel Brenzcatechin neben etwas Hydrochinon lieferte.

Liechti[1]) wiederholte einen Theil von Lautemann's Versuchen, kam aber zu andern Resultaten. Nach ihm schmilzt die Jodsalicylsäure bei 184°, die daraus erhaltene Oxysalicylsäure bei 183°. Liechti[2]) hält daher Lautemann's Angabe (193 statt 183) für einen Druckfehler. Ich vermag an diesen Druckfehler nicht zu glauben, da Lautemann 2 Mal (S. 313 u. 316) diese Temperaturangabe macht. Ich werde weiter unten zeigen, dass man, wenn man von einer bei 180—186° schmelzenden Jodsalicylsäure ausgeht, durch die Kalischmelze wirklich eine bei 193° schmelzende Oxysäure erhält.

Was die Dijodsalicylsäure anbetrifft, so zersetzt sie sich nach Lautemann bei 212°; nach Liechti soll sie schon bei 193° sich zersetzen und bei 197° Jod abscheiden. Ich werde diese Angaben weiter unten noch berühren.

Ich bereitete Jodsalicylsäure nach der Angabe von Liechti mittelst Jod und Jodsäure und trennte die gebildeten Säuren (Mono- und Dijodsalicylsäure) nach der von demselben Chemiker empfohlenen Methode, mittelst der Natriumsalze. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein erhaltene Monojodsalicylsäure schmilzt, genau wie Liechti angiebt, bei 184° ohne Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt bleibt bei wiederholtem Umkrystallisiren constant. Mit sehr reinem Kali (frei von Chlorür und nur sehr wenig Carbonat enthaltend) so lange geschmolzen, bis verdünnte Schwefelsäure in einer Probe keinen Niederschlag (Jodsalicylsäure) mehr gab, lieferte sie Oxysalicylsäure, deren Schmelzpunkt ich, in Uebereinstimmung mit Liechti, bei 183° fand.

---

[1]) Liechti, Annalen, Suppl. 7, p. 129 ff.
[2]) l. c. p. 146.

Digitized by Google

Ganz anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man, anstatt von der vollkommen reinen, constant bei 184° schmelzenden Jodsalicylsäure auszugehen, die noch nicht gereinigte, bei 180—186° schmelzende Jodsalicylsäure mit Kali schmilzt. Man erhält dann die bei 183° schmelzende Oxysäure nicht; vielmehr schmilzt das Produkt nunmehr bei 170—190°. Unterwirft man dasselbe einer fractionirten Krystallisation, so spaltet es sich alsbald in zwei sehr ungleichlösliche Substanzen von verschiedenen Schmelzpunkten; bei dieser Operation erhält man u. a. Fractionen, welche constant bei 193° zu schmelzen scheinen, die sich aber bei weiterem Umkrystallisiren ebenfalls in die beiden Componenten spalten. Man erhält so schliesslich 2 Säuren, deren Schmelzpunkte sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht mehr ändern. Da die Differenz der Löslichkeit erheblich ist, so gelingt die Trennung ohne allzugrosse Schwierigkeiten. Die schwerer lösliche ist Protocatechusäure. Sie giebt die sehr charakteristische Reaction mit Eisenchlorid in deutlichster Weise und schmilzt constant bei 199°. Die leichter lösliche ist Oxysalicylsäure. Sie schmilzt bei 183° constant und giebt mit Eisenchlorid die reine, tiefblaue, mehrere Tage lang beständige Färbung. Beide Säuren ergaben bei der Analyse die für $C_7 H_6 O_4$ berechneten Zahlen.

Die Entstehung von Protocatechusäure aus einer Jodsalicylsäure ist einigermaassen befremdend. Nimmt man an, dass der gewöhnlichen Monojodsalicylsäure eine Isomere beigemengt sei, so ist damit nichts erklärt, denn die Protocatechusäure $C_6 H_3 \begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$ enthält überhaupt keine OH-Gruppe in der Stellung der Salicylsäure, da sie bekanntlich durch Einführung einer OH-Gruppe sowohl in die Oxy-, als in die Paraoxybenzoësäure entsteht. Es stieg mir daher der Gedanke an die Möglichkeit auf, dass, durch eine allerdings wenig wahrscheinliche Wanderung der OH-Gruppe während der Jodirung, die Jodsalicylsäure mit Jodoxybenzoësäure oder Jodparaoxybenzoësäure vermischt sei. Dies ist indessen nicht der Fall. Behandelt man nämlich das Gemenge von Mono- und Dijodsalicylsäure, welches bei der Jodirung entsteht, mehrere Tage mit Natriumamalgam bis zur vollständigen Entfernung des Jods, so erhält man reine Salicylsäure mit allen charakteristischen Reactionen und dem constanten Schmelzpunkte 157—158°.

Wie erklärt sich nun die Entstehung der Protocatechusäure aus roher Jodsalicylsäure?

Es ist mir gelungen, diese Frage vollständig zu beantworten und zugleich zu zeigen, wieso auch Lautemann bei seinem Versuch nicht reine Oxysalicylsäure, sondern ein Gemenge derselben mit viel Protocatechusäure erhalten musste. Ich habe nämlich gefunden, dass erstens

Digitized by Google

die von Lautemann verarbeitete Jodsalicylsäure sehr viel Dijodsalicylsäure enthält, und dass zweitens die reine Dijodsalicylsäure beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure liefert.

Die Jodsalicylsäure ist von der Dijodsalicylsäure schwierig vollkommen zu trennen und es bedarf eines sehr sorgfältigen Arbeitens, um die Säure rein, vom Schmelzpunkte 184° zu erhalten; ist der Schmelzpunkt höher, so kann man sicher sein, dass sie mehr oder weniger Dijodsalicylsäure enthält. Nun giebt Lautemann den Schmelzpunkt der Monojodsalicylsäure zu 196° an, und eine Säure von diesem Schmelzpunkte enthält nach meinen Erfahrungen ungefähr ¾ Dijodsalicylsäure[1]). Diese Säure hat er verschmolzen, und so kam es, dass er, wie die folgenden Versuche zeigen werden, viel Protocatechusäure und folglich bei der Destillation hernach viel Brenzcatechin erhalten musste, während die reine Oxysalicylsäure vorwiegend Hydrochinon liefert.

Um die Bildung der Protocatechusäure zu erklären, war ich also genöthigt, die Produkte, welche die Dijodsalicylsäure in der Kalischmelze liefert, zu untersuchen.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf reine Dijodsalicylsäure.

Lautemann[2]), welcher diesen Versuch angestellt hat, erhielt hierbei eine Mischung von Gallussäure und Pyrogallussäure, welche er weder vollkommen von einander trennen noch für die Analyse rein erhalten konnte. Derselbe Chemiker sagt, dass die Dijodsalicylsäure bei 212° sich unter Bräunung zersetzt, während dies nach Liechti schon bei 193° erfolgen soll. Ich habe gefunden, dass diese Zersetzung nicht vor 220° stattfindet, und dass, wenn sie bei niedriger Temperatur eintrat, die Säure noch Monojodsalicylsäure beigemengt enthielt. Ich reinigte die Dijodsalicylsäure durch Darstellung ihres Natriumsalzes, welches bekanntlich viel schwerer löslich ist, als das der Monojodsalicylsäure. Indem man dasselbe häufig umkrystallisirt und die schwerer löslichen Antheile sammelt, erhält man reine Dijodsalicylsäure, welche unter Jodentwickelung zwischen 220 und 230° schmilzt. Da ich gefunden hatte, dass die niedriger schmelzende und sich zersetzende Dijodsäure noch Monojodsäure enthält, schien es mir wichtig, die Reinheit der bei 220—230° schmelzenden Säure durch die Analyse zu constatiren. Sie ergab:

---

[1]) Ich zweifle nicht, dass Lautemann für die von ihm ausgeführten Analysen eine Monojodsalicylsäure dargestellt hat. Wahrscheinlich aber hat er nur für die Analysen ganz reines Material angewandt, dessen Schmelzpunkt er vielleicht nicht nochmals bestimmte. Wenigstens kann ich mir seine irrigen Schmelzpunktsangaben und die gut stimmenden Analysen nicht anders erklären.

[2]) Ann. 120, S. 317.

Digitized by Google

Berechnet für Dijodsalicylsäure.		Gefunden.
J	65.12	64.92.

Um mich noch des Bestimmtesten zu überzeugen, dass auch hier nur ein Abkömmling der Salicylsäure vorlag, behandelte ich die Säure bis zur vollständigen Entjodung mit Natriumamalgam. Die erhaltene Salicylsäure schmolz bei 157°.

40 Grm. dieser reinen Dijodsalicylsäure wurden in 2 Portionen mit dem doppelten Gewicht reinen Kalis, unter Zusatz von Wasser eingedampft, bis eine Probe beim Ansäuren keinen Niederschlag mehr gab. Ich löste dann in Wasser, säuerte an, filtrirte von einem schwarzen unkrystallisirbaren Harze ab und extrahirte mit Aether. Ich erhielt circa 12 Grm. einer krystallinischen, noch braunen, jodfreien Säure. Durch wiederholte Behandlung mit essigsaurem Blei und Schwefelwasserstoff erhielt ich sie farblos. Sie schmolz bei 170—195°. Bei der Behandlung mit Wasser erkannte ich bald, dass sie einen leichter und einen schwerer löslichen Bestandtheil enthält. Der leichter lösliche war nach einigen Krystallisationen rein. Er schmolz bei 183°, gab mit Eisenchlorid eine rein tiefblaue Färbung und besass überhaupt alle Eigenschaften der reinen Oxysalicylsäure. Die Analyse ergab:

Berechnet für Oxysalicylsäure.		Gefunden.
C	54.54	54.47.
H	3.89	3.96.

Die schwerer löslichen Krystalle erforderten ein oftmaliges Umkrystallisiren, um endlich zu einem reinen Produkt zu gelangen. Ich erhielt indessen schliesslich vollkommen reine Protocatechusäure, welche bei 199—200° schmolz und alle Reactionen der Protocatechusäure auf's Vollständigste zeigte. Mit $Fe_2 Cl_6$ gab sie eine grüne, mit Zusatz von wenig Soda erst blaue, durch mehr Soda roth werdende Färbung. Mit Bimstein destillirt gab sie Brenzkatchin vom Schmelzpunkt 100—110°, durch Bleiacetat fällbar und durch $Fe_2 Cl_6$ sich grün färbend. Die Identität der Säure mit der Protocatechusäure ist hiernach festgestellt, und wird durch folgende Analyse bestätigt:

Berechnet für $C_7 H_6 O_4$.		Gefunden.	
C	54.54	54.28	54.42
H	3.89	3.82	3.92.

Es entsteht also beim Schmelzen von reinster Dijodsalicylsäure mit Kali Oxysalicylsäure und Protocatechusäure. Eine solche Rücksubstitution in der Kalischmelze ist nichts Ungewöhnliches und bedarf keiner besonderen Erklärung. Eine gleiche Erscheinung onstatirte auch Lautemann, welcher bei Einwirkung von kohlensaurem Kali auf Dijodsalicylsäure unter anderm Salicylsäure und Oxysalicylsäure erhielt.

Digitized by Google

Ob Lautemann's Angabe, dass aus Dijodsalicylsäure Gallussäure entstehen könne, richtig ist, muss ich dahingestellt lassen; ich habe dieselbe nicht erhalten und man muss zugeben, dass auch Lautemann in seiner Abhandlung einen bestimmten Beweis für die Entstehung von Gallussäure zu geben nicht im Stande war.

Einwirkung der Wärme auf die reine Oxysalicylsäure.

Für die im folgenden zu beschreibenden Versuche war vor Allem nöthig, auf jede mögliche Weise die Reinheit der angewandten Oxysalicylsäure darzuthun. Ich habe daher, um sie zu beweisen, eine Reihe von Versuchen angestellt. Die Säure wurde aus der reinen Monojodsalicylsäure (Schmelzp. constant 184°) dargestellt. Sie schmolz bei 183° und änderte bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt durchaus nicht. Ihre Reinheit wurde zudem durch durch das Verhalten gegen Eisenchlorid constatirt, mit welchem sie eine reine, tiefblaue, mehrere Tage anhaltende Färbung zeigte. Ich habe gefunden, dass diese Reaction durch geringe Verunreinigungen mit Protocatechusäure wesentlich beeinträchtigt wird. Enthält sie nur Spuren derselben beigemengt, so geht die blaue Farbe sehr rasch in schmutziges Braun über. Ich setzte einer Probe meiner reinen Oxysalicylsäure eine minimale Quantität Protocatechusäure zu, und fand, dass die Farbenreaction sich sogleich im angedeuteten Sinne modificirte. Bei der Analyse ergab die Säure:

Berechnet für $C_7 H_6 O_4$.		Gefunden.
C	54.54	54.31
H	3.89	4.01.

Um endlich die Möglichkeit einer Verunreinigung meiner Oxysalicylsäure in unzweifelhafter Weise auszuschliessen, habe ich noch folgenden Versuch angestellt: die Säure wurde durch Extraction mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen Wasser in 3 Fractionen gespalten. Diese 3 Fractionen, welche sämmtlich genau den Schmelzpunkt 183° zeigten, wurden nun der Löslichkeitsbestimmung unterworfen. Diese Bestimmungen ergaben, dass zur Lösung von 1 Theil der Säure erforderlich sind:

I. Fraction	. . .	53.0	Theile	Wasser von	16° C.
II. -	. . .	53.1	-	- -	16° C.
III. -	. . .	53.09	-	- -	16° C.

Diese Oxysalicylsäure, welche ich, soweit dies überhaupt möglich, durch die beschriebenen Reactionen als absolut rein charakterisirt zu haben glaube, wurde zu den folgenden Destillationsversuchen angewandt.

Dieselbe wurde in kleinen Portionen aus einer Retorte von entsprechendem Inhalt mit Bimstein, welcher zuvor mit Säure gewaschen und calcinirt worden war, destillirt. Die Destillation muss rasch und

Digitized by Google

plötzlich geschehen, weil die Oxysalicylsäure sonst theilweise sublimirt. Ein starker Geruch nach Chinon entwickelt sich während der Destillation. Der grösste Theil des Destillationsproduktes krystallisirt im Halse der Retorte. Man löst das Produkt in Wasser und fügt zu der durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit Bleizuckerlösung.

Je nach der Temperatur, bei welcher man destillirt hat, ferner der Menge der zur Destillation angewandten Substanz und vielleicht auch noch andern Bedingungen, giebt das Bleiacetat einen Niederschlag oder fast keinen. In einzelnen Operationen entstand nicht mehr als eine schwache Trübung, in andern eine selbst reichliche Fällung, obwohl stets dieselbe reine Oxysalicylsäure angewendet wurde. In jedem Falle aber waren bedeutende Mengen von Hydrochinon vorhanden. Ich beobachtete also das Umgekehrte, wie Lautemann, welcher, da seine Oxysäure viel Protocatechusäure enthielt, naturgemäss hauptsächlich Brezcatechin erhalten musste, während bei ihm das Hydrochinon zurücktrat, so dass er keine Analyse davon ausführen konnte.

Die durch Bleiacetat in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Niederschläge wurden vereinigt und sorgfältig ausgewaschen, dann unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess rectanguläre, farblose Krystalle, welche nach einer Destillation zwischen 100 und 110° schmolzen und deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisiren gegen 110° lag. Ihre wässrige Lösung färbte sich mit Eisenchlorid rein und intensiv grün und setzte dann nach einiger Zeit einen schwarzen Niederschlag ab. Die grüne Lösung verwandelte auf Zusatz von Natriumbicarbonat ihre Farbe in ein schönes Violet. Die Lösung der Krystalle scheidet ferner aus Silbernitratlösungen in der Kälte sofort metallisches Silber aus. Die Analyse der vorsichtig getrockneten Krystalle ergab:

Berechnet für $C_6H_6O_2$.		Gefunden.
C	65.45	65.21
H	5.45	5.84.

Die Krystalle sind also unzweifelhaft Brenzkatechin. Ich hebe indessen nochmals hervor, dass die Menge desselben gering ist, und ich den Versuch öfters wiederholen musste, um die zur bestimmten Nachweisung desselben erforderliche Menge zu erhalten.

Die vom Brenzkatechinblei filtrirte Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Aether geschüttelt. Ich erhielt so ohne Schwierigkeiten eine beträchtliche Menge reinen Hydrochinons. Der Aether hinterliess Krystalle, welche getrocknet bei ca. 170° schmolzen und deren wässrige Lösung, wohl in Folge eines geringen Chinongehalts, gelblich gefärbt war. Nach einigen Krystallisationen schmilzt die Substanz bei

Digitized by Google

176—177°. Sie bildet farblose Krystalle, die, mit oxydirenden Körpern behandelt, sogleich einen intensiven Chinongeruch entwickeln. In Wasser, Aether, Alkohol lösen sie sich leicht. Ihre wässerige Lösung giebt mit Fe_2Cl_6 und mit salpetersaurem Silber die für Hydrochinon charakteristischen Reactionen. Die bei 100° getrockneten Krystalle ergaben:

Berechnet für $C_6H_6O_2$.		Gefunden.
C	65.45	65.27
H	5.45	5.25.

Die Substanz besteht hiernach aus reinem Hydrochinon, und es ist somit gezeigt, dass die reine Oxysalicylsäure bei der Destillation wirklich 2 Dioxybenzole zu erzeugen im Stande ist. Das Hydrochinon tritt immer und in reichlicher Quantität auf, so dass man kaum zweifeln kann, dass es das wesentliche Produkt der Reaction ist. Wie es nun kommt, dass sich demselben Brenzkatechin in wechselnder Menge beimischt, das ist eine Frage, deren Lösung ihre grossen Schwierigkeiten haben wird. Ich unterlasse es, theoretische Betrachtungen hierüber anzustellen und hoffe, dass es möglich werden wird auch über diese wunderbare Erscheinung durch Versuche Aufklärung zu bringen.

Diese Versuche wurden auf Anrathen des Hrn. Prof. V. Meyer in dessen Laboratorium in Zürich begonnen; da ich indessen bald nach Beginn derselben Zürich zu verlassen genöthigt war, habe ich sie im Laboratorium der HH. Ador und Rilliet in Genf durchgeführt.

Genf, October 1874.

Correspondenzen.

417. A. Henninger, aus Paris, 10. August 1874.

Academie, Sitzuug vom 13. Juli.

In seinen Untersuchungen über die electrochemischen Phänomene, welche in capillaren Räumen stattfinden, hat Hr. Becquerel gezeigt, dass beim Zusammentreffen einer Natriumsulfidlösung mit einer Metalllösung in einer capillaren Spalte, ein electrischer Strom erzeugt wird, der die Abscheidung von Metall aus der Lösung bewirkt. Hr. Becquerel führt diese Versuche in der Weise aus, dass er die Metalllösung in ein unten zugeschmolzenes und der Länge nach gesprungenes Rohr bringt, welches er in die Natriumsulfidlösung eintauchen lässt; nach einiger Zeit findet man den Sprung und die angrenzenden Theile der inneren Rohrwand mit reducirtem Metall bekleidet.

Ersetzt man die Natriumsulfidlösung durch eine Lösung von kau-

Digitized by Google

stischem Kali, so sind, wie Hr. Bequerel heute durch sehr interessante Versuche darthut, die electromotorischen Kräfte geringer und im Allgemeinen nicht mehr im Stande, eine Reduction zu Metall zu erzeugen, nur bei Silber und Golzsalzen findet eine solche noch statt, in den andern Fällen erhält man krystallisirte Metalloxyde. Dasselbe Resultat wird bei Anwendung von kieselsaurem Kali oder Kaliumaluminat erhalten.

Zur Erzeugung der Oxyde sind die gesprungenen Röhren nicht geeignet; man wendet am besten ein mit Pergamentpapier oder Collodiumhaut geschlossenes Rohr an. Hr. Becquerel hat nach diesem Verfahren folgende Oxyde und Hydrate in krystallisirtem Zustande erhalten.

Kupferoxydhydrat, Bleioxyd, Zinkoxyd, Cobaltoxydul, Nickeloxydul, Thonerde, Eisenoxydhydrat, Manganoxyd und Hydrat; ferner wurden in krystallisirter Form dargestellt: Calciumsilicat und Calciumaluminat, Magnesiumaluminat, Aluminiumsilicat, Bleichromat und Fluorcalium.

Die HHn. Mayençon und Bergeret schlagen zum Nachweise von Arsenik folgendes Verfahren vor: man entwickelt in einer kleinen Flasche reines Wasserstoffgas mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure, fügt die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu, verstopft den Hals der Flasche mit einem Pfropfen aus Watte und legt auf diesen ein mit Quecksilberchloridlösung befeuchtetes Papier. Der entwickelte Arsenwasserstoff wird im Sinne folgender Gleichung zerlegt

$$6\,Hg\,Cl^2 + 2\,As\,H^3 = 2\,As + 3\,Hg^2\,Cl^2 + 6\,H\,Cl$$

und das frei gewordene Arsenik bringt auf dem Papier einen citronengelben bis hell gelbbraunen Flecken hervor.

Antimon giebt unter denselben Umständen graubraune Flecken, welche nicht mit den Arsenikflecken zu verwechseln sind.

Hr. Barbier hat die Einwirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe nach einem Verfahren, welches ich in meiner letzten Correspondenz beschrieben (diese Berichte p. 1036), studirt. Festes Ditolyl $C^{14}\,H^{14}$ ist sehr beständig und wird erst nach längerem Erhitzen auf 500° verändert; dabei wird es vollständig zerstört unter Bildung kohliger Massen; es entsteht weder Anthracen noch Phenanthren. Flüssiges Ditolyl, zwischen 280 und 285° siedend, liefert leicht Toluol, Anthracen und geringe Mengen Phenanthren, vielleicht von einem mit dem flüssigen Ditolyl isomeren Körper herrührend. Die Hauptreaction verläuft nach der Gleichung

$$2\,C^{14}\,H^{14} = C^{14}\,H^{10} + 2\,C^7\,H^8 + H^2.$$

Bei diesen Untersuchungen hat Hr. Barbier die Beobachtung gemacht, dass ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren mit Binitroanthrachinon (Reagens von Fritzsche) braunrothe Blättchen liefert, welche genau der Verbindung gleichen, welche Fritzsche

Digitized by Google

als charakteristisch für sein Phosen beschrieben; die braunrothen Blättchen bilden sich nur bei Gemengen von Anthracen und Phenanthren, und verschwinden, sobald die Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe vollständig ist. Nach Barbier ist daher das Phosen von Fritzsche nur ein Gemenge.

Leitet man Diphenyldampf und Aethylengas durch eine glühende Röhre, so bilden sich neben Anthracen und den anderen von Hrn. Berthelot schon in dieser Reaction aufgefundenen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Cinnamen, Naphtalin) bedeutende Mengen Phenanthren.

Phenanthren entsteht noch neben Anthracen bei der Einwirkung von Cinnamen auf Benzol, und bei der Reaction des Aethylens auf Benzol, endlich bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorbenzyl. Hr. Barbier hat ferner die Synthese des Anthracens von van Dorp wiederholt; beim Erhitzen von Benzyltoluol zur Dunkel-Rothgluth bildet sich in der That viel Anthracen und gleichzeitig Toluol und wahrscheinlich geringe Mengen Phenanthren. Die Reaction verläuft nach der Gleichung

$$2\,C^{14}H^{14} = C^{14}H^{10} + 2\,C^{7}H^{8} + H^{2}.$$

Endlich hat der Verfasser das Phenanthrenhydrür von Gräbe zu bereiten gesucht, ohne jedoch einen Erfolg zu erzielen. Bei 210 bis 240° wirkt Jodwasserstoff nicht auf Phenantren ein, und bei 260° erhält man eine zwischen 260 und 270° siedende Flüssigkeit, die beim Abkühlen Krystalle absetzt. Der flüssige Theil wurde mit rauchender Salpetersäure behandelt, um die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu zerstören; der grösste Theil blieb unangegriffen; er wurde mit Zinn und Salzsäure von Nitroprodukten befreit, gewaschen und getrocknet. Die so gereinigte Substanz destillirte gegen 250° über und besass die Formel $C^{14}H^{30}$ eines gesättigten Kohlenwasserstoffs. Hr. Barbier glaubt daher, dass das Phenanthrentetrahydrür Gräbe's nur ein Gemenge von dem Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{30}$ und unverändertem Phenanthren und dazwischen liegenden Hydrüren ist.

Der oben erwähnte feste Theil, der sich beim Abkühlen des Produktes der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phenanthren abscheidet, liefert beim Erhitzen zur Dunkelrothgluth Diphenyl, Benzol und geringe Mengen Phenanthren.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Juli.

Hr. Cazeneuve hat nach einem neuen Verfahren, das er heute unveröffentlicht lässt, Hämatin in sehr reinem Zustande bereitet und es ist ihm gelungen, bestimmte und krystallisirte Verbindungen (Salze) dieses Körpers mit den Säuren leicht darzustellen.

Indem er Hämatin mit Aether, der Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff oder Oxalsäure aufgelöst enthielt, behandelte, hat

Digitized by Google

Hr. Cazeneuve die entsprechenden Salze erhalten. Letztere sind in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; angesäuertes Wasser löst sie ebenfalls nicht; alkalisches Wasser löst sie dagegen unter Zersetzung. Alkalischer oder stark angesäuerter Alkohol oder Aether löst sie ebenfalls.

Hr. Cazeneuve setzt diese Untersuchungen fort.

Hr. Friedel zeigt der Gesellschaft mehrere Achatstücke von Uruguay vor, welche unter dem Einflusse des Wassers eine sehr tiefe Veränderung erlitten haben; dieselben sind bis zu mehr oder weniger grossen Tiefe in eine undurchsichtige Masse, welche leicht zerreibbar ist, verwandelt. Diese Masse besteht aus wasserfreier Kieselsäure, so dass man annehmen muss, dass die gewässerte Kieselsäure, welche die Achate enthalten, durch die Wässer, wahrscheinlich alkalische, aufgelöst worden. Hr. Friedel hat in der That künstlich, durch Eintauchen von Achatstücken in alkalisches Wasser, eine ähnliche, jedoch natürlich viel schwächere Veränderung hervorrufen können.

Hr. Friedel theilt ferner der Gesellschaft mit, dass Flussspath von einer Lösung von Aluminiumsulfat angegriffen wird; es bildet sich krystallisirtes Calciumsulfat und Aluminiumfluosulfat, welches in Lösung bleibt. Setzt man zu dieser Lösung Fluornatrium, so erhält man Kryolith.

Hr. Dupré zeigt einen neuen Apparat zur Gasanalyse, der über die bekannten einige Vorzüge besitzt, vor; eine kurze Beschreibung desselben ist leider nicht möglich.

Hr. Mallard hat die Einwirkung von Schwefelsäure verschiedener Concentrationen auf Blei untersucht und die Temperaturen, bei denen das Metall anfängt angegriffen zu werden, bestimmt.

Hr. Millot legt der Gesellschaft eine Notiz über einige neue Phosphate des Eisens und des Aluminiums vor, welche man durch Behandeln der Oxyde oder bekannten Phosphate mit überschüssiger Phosphorsäure oder durch Erhitzen von Ferrisulfat oder Aluminiumsulfat mit saurem Ammoniumphosphat erhält. $2\,Fe^2\,O^3$, $3\,P^2\,O^5 + 10\,H^2\,O$. Man behandelt Eisenoxyd mit überschüssiger Phosphorsäure, fügt etwas Wasser zu, filtrirt und erhitzt zum Sieden; es bildet sich ein reichlicher Absatz, der ein Ferriphosphat von obiger Zusammensetzung darstellt, und der sich in der Kälte wieder langsam in der Flüssigkeit auflöst.

$Fe^2\,O^3$, $2\,P^2\,O^5 + 8\,H^2\,O$ wird durch Behandeln des vorstehenden Phosphats mit 4 Molekülen gewöhnlicher Phosphorsäure, Versetzen mit Wasser und Aussüssen auf einem Filter, dargestellt. Man erhält dasselbe Phosphat in wasserfreiem Zustande, wenn man ein Ferrisalz mit flüssiger Säure mit Phosphorsäure glüht und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt.

Diese Eisenphosphate verlieren erst bei 170—180° vollständig ihr

Digitized by Google

Wasser und sind alsdann in Säuren unlöslich; in gewässertem Zustande lösen sie sich leicht in Ammoniumoxalat, Ammoniumcitrat etc.; sie sind in Wasser und Essigsäure unlöslich, werden jedoch bei Gegenwart von Kalksalzen von letzterer Säure etwas aufgenommen.

$2\,Al^2\,O^3,\ 3\,P^2\,O^5 + 20\,H^2\,O$ kann nicht wie das entsprechende Eisensalz dargestellt werden, da es mit Thonerde gemengt niederfällt; um es darzustellen, erhitzt man 6 Mol. saures Ammoniumphosphat mit 2 Mol. Aluminiumsulfat und etwas Schwefelsäure zum Sieden; das neue Phosphat fällt dabei nieder.

$Al^2\,O^3,\ 2\,P^2\,O^5 + 8\,H^2\,O$ wird wie das entsprechende Eisensalz dargestellt.

Die Aluminiumphosphate besitzen dieselben Eigenschaften wie die Ferriphosphate, sie lösen sich nur etwas leichter in Ammoniumoxalat, Ammoniumcitrat etc.

Die letzte Nummer des *Bulletin de la Société chimique* enthält eine Abhandlung des Hrn. Friedel über die isomeren Körper $C^2\,H^4\,Br\,I$, worin dieser Chemiker seine schon in diesen Berichten verzeichneten Versuche beschreibt und zuletzt eine kurze Erwiederung auf die von Hrn. Lagermarck gegen seine Ansicht vorgebrachten Versuche giebt.

Zuerst bemerkt Hr. Friedel, dass das Jodbromäthylen durch Destillation nicht so leicht zersetzbar ist, wie es Hr. Lagermarck angiebt; die Zersetzung ist sehr unbedeutend, wenn man in einem Apparate destillirt, in dem nur wenig Luft vorhanden; der Schmelzpunkt ($27^0.7$) der Verbindung änderte sich nicht durch Krystallisation, auch zeigten nach theilweiser Destillation der destillirte Theil und der Rückstand auf passende Weise gereinigt denselben Schmelzpunkt. — Endlich bemerkt Hr. Friedel, dass, wie er schon dargethan (diese Berichte Jahrg. VII, p. 823), das Produkt Reboul's nicht nur Jodbromäthyliden, sondern auch Jodäthyliden neben dem bei 163^0 siedenden Jodbromäthylen enthält und dass, wie leicht begreiflich, die Gegenwart der beiden ersteren Körper das Jodbromäthylen, welches sich bei Reboul's Reaction nur in geringer Menge bildet, am Krystallisiren verhindern kann.

Academie, Sitzung vom 20. Juli.

Hr. Renard hat die Einwirkung der Salpetersäure verschiedener Concentrationen auf Eisen bei verschiedener Temperatur und das Passivwerden dieses Metalls studirt.

Eine sehr interessante Abhandlung der HH. Oppenheim und Pfaff über die Einwirkung des Chloroform auf Natriumessigäther wird wohl in den Berichten ausführlich erscheinen; ich erlaube mir daher, dieselbe hier zu übergehen.

Hr. Friedel legt der Academie seine Arbeit über die isomeren Verbindungen $C^2\,H^4\,Br\,I$ vor.

Digitized by Google

Wie bekannt, setzt eine Lösung von Natriumsulfat in der Hitze wasserfreies Salz ab; trotzdem findet, nach sehr flüchtigen Versuchen des Hrn. de Coppet, beim Zusammenkommen von trocknem Natriumsulfat bei höherer Temperatur (40—90°) mit Wasser Wärmeentwicklung statt. Ich führe hier einen Versuch an. Wasser und Salz waren auf 90.1° erhitzt; man brachte sie zusammen und beobachtete ein Steigen des Thermometers bis auf 100°.5.

Hr. E. Reboul beschreibt das normale Propylglycol und einige Aether desselben.

Das Glycol $CH^2.OH-CH^2-CH^2.OH$ bildet eine dicke Flüssigkeit, die bei 216° (corrigirt) siedet und bei 19° die Dichte 1.053 besitzt.

Diacetat $C^3H^6(OC^2H^3O)^2$. Oelige bei 209—210° (corr.) siedende Flüssigkeit von der Dichte 1.070 bei 19°; löst sich in 8—10 Volumen Wasser.

Dibenzoat $C^3H^6(OC^7H^5O)^2$. Schöne schuppenförmige Krystalle, welche bei 53° schmelzen und selbst in der Kälte lange flüssig bleiben.

Das Monovalerin siedet gegen 260°, das Divalerin bei 280°.

Sättigt man in der Kälte normales Propylglycol mit Salzsäure und erhitzt man darauf auf 100° in zugeschmolzenem Rohr, und sättigt nach einiger Zeit den Röhreninhalt von Neuem mit Salzsäure und erhitzt von Neuem, so findet man in den Röhren zwei Schichten; die eine besteht hauptsächlich aus Dichlorhydrin $C^3H^6Cl^2$, welches bei 118° siedet und mit dem normalen Chlorpropylen, welches Hr. Reboul früher durch Wechselzersetzung zwischen dem Bromid und Chlorquecksilber erhalten hat, identisch ist.

Das Monochlorhydrin $CH^2.OH-CH^2-CH^2.Cl$ ist in der oberen Schicht enthalten und wird daraus durch Fractioniren abgeschieden; es bildet eine ölige, bei 160° (corr.) siedende Flüssigkeit, welche bei 17° die Dichte 1.132 besitzt und sich in Wasser, jedoch nicht in jedem Verhältnisse auflöst.

Dieses Chlorhydrin wird von concentrirter Kalilauge nur sehr langsam angegriffen; festes Kali zerlegt es dagegen ziemlich rasch unter Bildung von bei 50° siedendem Propylenoxyd und Polymeren; Dioxypropylen bei 160—170° siedend und höhere über 320° siedende Polymeren.

Hr. Maumené zeigt, dass das Kaliumpermanganat die Formel MnO^4K und nicht MnO^4KH, d. i. die Zusammensetzung eines sauren Kaliummanganats, wie Hr. Terreil vor einiger Zeit angenommen hatte, besitzt. Reines Kaliumpermanganat giebt nach den Versuchen des Hrn. Maumené erstens kein oder kaum Spuren von Wasser ab, wenn man es erhitzt, und zweitens liefert es bei der Zersetzung durch Oxalsäure genau eine der Gleichung

Digitized by Google

$$2\,MnO^4K + 5\,C^2H^2O^4 = 10\,CO^2 + 2\,MnO + 2\,KHO + 4\,H^2O$$

entsprechende Kohlensäuremenge, während bei Annahme der Formel MnO^4KH nur $8\,CO^2$ sich entwickeln dürften:

$$2\,MnO^4KH + 4\,C^2H^2O^4 = 8\,CO^2 + 2\,MnO + 2\,KHO + 4\,H^2O.$$

Academie, Sitzung vom 27. Juli.

Hr. Vogel hat kürzlich die interessante Thatsache beobachtet, dass, wenn man dem Collodium gewisse Farbstoffe zusetzt, die auf Jod oder Bromsilber wirksame Zone des Spectrums erweitert wird, und dass diese Salze auch für die rothen, gelben oder grünen Strahlen empfindlich werden. Hr. Edm. Becquerel hat die Versuche des Hrn. Vogel wiederholt und bestätigt; er hat ferner den Einfluss des Chlorophylls auf die Empfindlichkeit der beiden Silbersalze studirt und dabei beobachtet, dass das Spectrum von dem violetten Theile bis über *E* hinaus wirksam geworden. Setzt man die Platte längere Zeit aus, so erscheint ferner eine wenn auch viel schwächere Einwirkung von *E* bis jenseits *B*, und zwar bietet das Bild die Eigenthümlichkeit dar, zwischen *B* und *C* viel dunkler zu sein und ferner zwischen *C* und *E* noch mehrere, jedoch weniger merkbare Minima zu besitzen; zwischen *B* und *C* ist daher der Einfluss des Chlorophylls auf die Empfindlichkeit der Silbersalze am grössten. Nun liegt zwischen *B* und *C* gerade der charakteristische Absorptionsstreifen des Chlorophylls, so dass auch hier die Resultate, welche Hr. Vogel bei andern Farbstoffen erzielt, bestätigt wurden.

Hr. Gernez zeigt durch sehr schöne Versuche, dass eine Flüssigkeit gleichzeitig octaëdrische und prismatische Schwefelkrystalle absetzen kann. Er bereitet eine übersättigte Schwefellösung in Benzol oder Toluol und bringt sodann einen octaëdrischen oder prismatischen Schwefelkrystall, den er an einen Platindraht befestigt hat, in die auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Flüssigkeit. Es bilden sich sofort, je nach der Natur des eingetauchten Krystalles, Octaëder oder prismatische Schwefelkrystalle. Man kann auch gleichzeitig beide Formen in derselben Flüssigkeit erzeugen; sobald jedoch die Schwefelprismen, welche rascher wachsen als die Octaëder, da ihre Ausscheidung von einer geringeren Wärmeentwicklung begleitet ist, die Octaëder berühren, so werden sie undurchsichtig und verwandeln sich nach und nach in Octaëder.

Hr. A. Guerout hat beobachtet, dass gefälltes schwarzes und vollkommen im luftverdünnten Raume getrocknetes Kupferoxyd bei 280° im zugeschmolzenen Rohre den Aethyläther oxydirt und in Aldehyd und Essigsäure verwandelt, während es selbst zu Kupfer reducirt wird. Enthält das Kupferoxyd noch eine gewisse Menge Wasser, so entsteht nur wenig Kupfer, dagegen viel wasserfreies Kupferoxydul.

Digitized by Google

Auf trocknem Wege bereitetes Kupferoxyd ist auf Aether bei der angegebenen Temperatur ohne Wirkung.

Hr. Riban hat aus französischem (linksdrehendem) Terpentinöl ein Isoterebenten dargestellt, wie Hr. Berthelot aus englischem (rechtsdrehendem) Terpentinöle ebenfalls einen isomeren Kohlenwasserstoff bereitet hatte. Man erhitzt das Terpentinöl ($\alpha_j = -39^0.3$) während 2 Stunden auf 300°; oberhalb dieser Temperatur entwickelt sich Wasserstoff, und man findet Cymol unter den Reactionsprodukten; unterhalb 300° bleibt Terpentinöl unverändert; das Produkt wird nachher über Natrium mehreremal rectificirt. Das Isoterebenten siedet zwischen 173 und 177° und ist linksdrehend; es enthält $C_{10} H_{16}$. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoff und verwandelt sich in einigen Stunden in eine dicke Masse. Mit Salzsäure liefert es ein flüssiges Monochlorhydrat $C_{10} H_{16}$, HCl, welches unter 20 Mill. Quecksilberdruck unzersetzt bei 110° destillirbar ist und bei gewöhnlichem Drucke gegen 210° unter theilweiser Zersetzung übergeht. Dasselbe besitzt bei 0° die Dichte (α_j) 0.9927 und das Rotationsvermögen $\alpha_j = -0^0.47$. Wasser oder alkoholisches Kali verseifen das Monochlorhydrat leicht bei 100° und regeneriren Isoterebenten.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet auch ein Dichlorhydrat, welches in bei 49.5° schmelzenden Blättchen krystallisirt und von kochender Kalilauge nicht verändert wird.

Isoterebenten verbindet sich direct mit Brom, und das Bibromid liefert beim Destilliren mit Kali Cymol (bei 177° siedend), welches mit dem bekannten vollkommen identisch ist.

Wie bekannt löst sich das Fibrin in 10procentiger Kochsalzlösung, und die Flüssigkeit enthält einen Körper, der einige Reactionen des Albumins und des Caseins darbietet und den man für eine intermediäre Substanz gehalten. Hr. A. Gautier zeigt nun, dass man aus der Flüssigkeit durch die Dialyse nur das Kochsalz vollständig zu entfernen hat, um derselben fast alle Reactionen des Albumins zu ertheilen. Die Lösung unterscheidet sich in der That nur dadurch von einer Albuminlösung, dass sie weder durch Kupfersulfat noch durch Silbernitrat gefällt wird; sie coagulirt sich bei 61° und besitzt genau die Zusammensetzung des Eialbumins.

(C = 52.71; H = 7.05; N = 15.64; S = 1.64).

Neben diesem coagulirbaren, dem Albumin sehr nahe stehenden Körper, enthält die Lösung einen zweiten nicht coagulirbaren Proteïnstoff und endlich eine durch Kohlensäure fällbare Substanz, welche Wasserstoffsuperoxyd wie Fibrin zersetzt; beide Körper sind noch nicht näher untersucht.

Hr. E. Landrin hat mehrere Gypssorten, welche zu Stuckaturarbeiten benutzt werden, analysirt und dabei gefunden, dass dieselben

Digitized by Google

fast wasserfrei sind und ferner keinen kohlensauren Kalk enthalten, und endlich auch frei von Thonerde sind. Der Alaun, welcher zu ihrer Bereitung dient, kann daher nicht als solcher wirken, sondern scheint nur dazu zu dienen den kohlensauren Kalk durch Wechselzersetzung in Calciumsulfat zu verwandeln. In der That ist es Hrn. Landrin gelungen durch einfaches Eintauchen der rohen Gypsstücke in acht- bis zehnprocentige verdünnte Schwefelsäure und nachheriges Brennen bei Dunkelrothgluth einen Gyps, der alle Eigenschaften der besten Gypsarten des Handels zu Stuckaturarbeiten besitzt, zu erzielen. Der so erhaltene gebrannte Gyps wurde sehr langsam, nach 10 bis 12 Stunden fest, und erlangte später eine grosse Härte und alle Eigenschaften des schönsten Stucks.

Die Temperatur von 150°, welche Payen als zum Gypsbrennen hinreicheud angegeben hatte, ist viel zu niedrig, da Gyps alsdann noch 7 bis 8 pCt. Wasser zurück hält. Die Temperatur muss daher höher sein, darf jedoch nicht zu lange angehalten werden.

Nach Versuchen der HH. Gréhant und E. Modrzejewky erleiden die Albuminkörper bei 45° im luftleeren Raume, bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff eine langsame Zersetzung und entwickeln ein Gemenge von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Durch 13tägiges Erhitzen von 100 CC. Eiweiss in Röhren, die man mittelst einer Quecksilberluftpumpe vollkommen luftleer gemacht hat, auf 45° konnten die Verfasser 256.4 CC. Gas, bestehend aus 179.6 CC. CO^2; 70.6 CC. H; 6.2 CC. N. nebst geringen Mengen Schwefelwasserstoff aufsammeln.

Academie, Sitzung vom 3. August.

Die HH. Noble und F. A. Abel geben die Fortsetzung ihrer Abhandlung über die Explosion des Pulvers, deren erste Resultate sie schon in der letzten Sitzung der Academie vorgelegt hatten. Sie haben ihre Versuche mittelst eines besonderen Apparats, den sie beschreiben uud in welchem man 100 bis 750 Grm. Pulver zur Explosion bringen konnte, ausgeführt; es wurde der Druck gemessen, den die Gase bei der Explosion ausübten, die Menge des gebildeten Gases und der festen Produkte bestimmt und ferner die quantitative Zusammensetzung beider ermittelt. Es wurde ferner der Einfluss des Drucks auf die Natur und die Verhältnisse der Explosionsprodukte studirt. Die erhaltenen Resultate weichen in mancher Beziehung von denen, welche Bunsen und Schischkoff und andere Beobachter erzielt hatten, ab; es ist mir leider nicht möglich die Zahlenresultate und die Einzelnheiten der wichtigen Arbeit der HH. Noble und Abel wiederzugeben und ich erlaube mir auf das Original zu verweisen.

Hr. P. de Regnon hat eine Reihe schöner Versuche über die Passivität des Eisens angestellt, aus denen er folgende Schlüsse zieht:

Digitized by Google

Die meisten Ursachen, welche die Passivität des Eisens erzeugen, kommen auf eine voltaïsche Kraft, die den Sauerstoff auf das Eisen condensirt und dort polarisirt, hinaus; die meisten Ursachen, welche die Passivität des Eisens zerstören, können einer voltaïschen Kraft von entgegengesetzter Richtung oder einem durch den polarisirten Sauerstoff erzeugten entgegen gesetzten Strom, oder endlich einer Absorption des polarisirten Gases durch einen Körper, der sich mit Sauerstoff leicht verbindet, zugeschrieben werden.

Hr. Carnot berichtet über einige Wismutherze von Meymac (Dép. de la Corrèze), er beschreibt ein Schwefelmismuth mit geringen Mengen Blei, Kupfer, Eisen, Antimon und 3.10 pCt. Arsenik enthaltend. Zusammensetzung: Bi = 78.40; Pb = 0.75; Cn = 0.40, Fe = 0.53, Sb = 0.85; As = 3.10; S = 14.25, fremde Bestandtheile 0.90; Summa 99.18. Hr. Carnot drückt diese Zahlen durch folgende Formel aus:

$$16\,(Bi, Pb, Cu^2, Fe)\,S + (Sb,^2\,As)^3.$$

Das Schwefelwismuth besitzt die Dichte 6.60; es kann als eine besondere Varietät angesehen werden.

Wismuthhydrocarbonat. Dieses Mineral, welches sich an den oberen Theilen des Schwefelwismuthganges findet, ist jedenfalls ein Zersetzungsprodukt der Schwefelverbindung; seine Dichte schwankt zwischen 6.81 und 7.20 und andererseits ist auch seine Zusammensetzung nicht constant; es enthält 86 bis 90 pCt. Wismuthoxyd und 6.50 bis 8.37 Kohlensäure und Wasser, deren Mengenverhältniss bedeutenden Schwankungen unterliegt; so findet man Muster die mehr Wasser als Kohlensäure enthalten [4.86 H^2O und 3.14 CO^2; Summa 8.00] und andere, welche bedeutend weniger Wasser als Kohlensäure besitzen [1.94 H^2O und 6.43 CO^2; Summa 8.37].

Hr. Carnot glaubt daher, dass das Mineral von Meymac ein Gemenge von Wismuthhydrocarbonat, mit wechselnden Mengen Wismuthhydrat und Wismuthcarbonat bildet.

Hr. Riban hat die physischen Constanten des Isoterebentens (siehe oben) bestimmt und giebt heut die erhaltenen Zahlenresultate.

Siedepunkt 175°;

Specifisches Drehungsvermögen — 9°.44 bei 23°;

Dichte bei 0° = 0.8586; bei 100° = 0.7793 oder allgemein zwischen 0° und 100°;

$$D_t = 0.8586 - 0.0007692\,t - 0.0000002375\,t^2.$$

Brechungscoëfficient.

Roth (Wellenlänge	0.00065618)	= 1.4677
Gelb („	0.00058920)	= 1.4709
Grün („	0.00051739)	= 1.4760
Blau („	0.00044810)	= 1.4839.

Digitized by Google

Specifische Brechungsenergie $\frac{^{a}j - 1}{d} = 0.5611$.

Hr. Reboul zeigt, dass das aus gewöhnlichen Brompropylen dargestellte gebromte Propylen ein Gemenge der zwei isomeren Verbindungen

$$CH^3 - CBr = CH^2 \text{ und } CH^3 - CH = CHBr$$

ist. Durch Destillation können beide Körper nicht getrennt werden; der zweite jedoch verbindet sich viel leichter in der Hitze mit Bromwasserstoff, sodass man mit Hülfe dieser Reaction das erste Brompropylen rein darstellen kann. Was das Zweite anbelangt, so bildet es sich allein bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Methylbromacetol $CH^3 - CBr^2 - CH^3$.

Das letztere $CH^3 - CBr = CH^2$, welches Hr. Reboul mit dem Buchstaben (α) bezeichnet, siedet bei 48° und besitzt einen viel durchdringenderen Geruch als die isomere Substanz; seine Dichte bei 19°.5 ist 1.428; es fixirt rasch Bromwasserstoff, selbst in der Kälte, und liefert nur Methylbromacetol.

Das gebromte Propylen (β) $CH^3 - CH = CHBr$ siedet zwischen 59°.5 und 60°; besitzt bei 19°.5 die Dichte 1.364, vereinigt sich nur langsam mit HBr, selbst bei 100°; und liefert dabei zwei Bromide $C^3H^6Br^2$, das eine gewöhnliches Brompopylen $CH^3 - CHBr - CH^2Br$, das zweite $CH^3 - CH^2 - CHBr^2$, bei 130° siedend.

Mit Brom liefert dieses gebromte Propylen ein bei 200—201° (corr.) siedendes Tribromid, das bei 18° die Dichte 2,356 besitzt; während das Tribromid des isomeren (α) gebromten Propylens bei 190° siedet.

Hr. Pouchet hat die Oxydationsprodukte des Paraffins durch rauchende Salpetersäure bei gelinder Wärme studirt und dabei neben den bekannten Fettsäuren (Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprinsäure, Caprylsäure etc.) und ihren Nitroprodukten, ferner neben Korksäure, eine neue Fettsäure, die er Paraffinsäure nennt und der er die Formel $C^{24}H^{48}O^2$ giebt, erhalten. Die neue Säure krystallisirt in Alkohol oder Aether in Krystallkörnern oder bei sehr langsamem Abdampfen in perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 45—47° schmelzen. Sie ist wenig beständig und wird namentlich durch Oxydationsmittel leicht verändert.

Sie ist einbasisch; bildet mit den Alkalien Seifen und mit den anderen Oxyden unlösliche Salze. Cerotinsäure konnte nicht aufgefunden werden. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure liefert dasselbe Oxydationsprodukt, nur ist die Einwirkung viel langsamer.

Hr. Pouchet schliesst aus seinen Versuchen, dass das Paraffin ein einheitlicher Kohlenwasserstoff ist und der Formel $C^{24}H^{50}$ entspricht.

Digitized by Google

418. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 12./24. September 1874.

Hr. N. Menschutkin theilt der Gesellschaft die Untersuchungen folgender Forscher mit.

Hr. W. Radulocoitsch hat Untersuchungen über die Bildung des Ozons bei der Verbrennung angestellt. Diese Versuche wurden unternommen, um die hygienische Bedeutung verschiedener Beleuchtungsmaterialien festzustellen. Die Flammen brannten in einem Glaskolben mit abgesprengtem Boden, und die sich bildenden Verbrennungs-Produkte passirten ein Glasrohr, in dem sich mit Stärkekleister und Jodkalium getränkte Papierstreifen befanden. Bei dem Verbrennen des Wachses, Stearines, der Magnesia und des Petroleums (jedoch nicht in den gewöhnlichen Lampen) bildet sich Ozon. Ferner konnte Hr. Radulocoitsch bei diesen Versuchen salpetrigsaure Salze nachweisen.

HH. F. Wreden und A. Fuchs. Analysen von Mineralwasser und Salz aus Ciechocineck (Polen). Diese Abhandlung ist bereits in diesen Berichten (VII, S. 1147) mitgetheilt.

Hr. A. Basarow. Ueber die Fluorborsäure. (Diese Berichte VII, S. 1121).

Hr. V. Richter. Ueber eine neue Dibrombenzoesäure. (Berichte VII, S. 1145).

Hr. Kern. Ueber einen Apparat zum Verdichten der Gase (Chlor und Ammoniak). Dieser Apparat besteht aus einem Knierohre, das an der einen Seite zugeschmolzen ist, während es auf der anderen Seite in eine Glaskugel mit Hähnen ausläuft.

Hr. Schichuzky. Ueber eine neue Methode der Bildung von Azoverbindungen, die darin besteht, dass man unter Erwärmen Bleioxyd auf die Amidoverbindungen einwirken lässt. So wurde aus Amidonaphtalin Azonaphtalin, aus Anilin Azobenzol und Azophenylen, aus festem Toluidin Azotoluol erhalten.

Hr. E. Pratz berichtet über die Resultate der Analyse des Wassers aus dem Aralsee. Die Proben wurden der chemischen Gesellschaft von der Kaiserl. Russ. Geograph. Gesellschaft übersandt. Aus der Analyse folgt eine völlige Uebereinstimmung der Bestandtheile mit denen des Wassers aus dem Kaspischen Meere (aus dem südlichen Theile des letzteren).

Hr. W. Hemilian spricht über die Synthese des Triphenylmetans und des Methylphenyl-Diphenylmetans. (Diese Abhandlung ist bereits mitgetheilt. Berichte VII, S. 1203.)

Hr. G. Gustavson hat die Bestandtheile des Salzes bestimmt, welche sich bei verschiedener Concentration der Salzsohle aus dem Genikal'schen Salzsee, in der Krimm, ausscheiden. Die Untersuchungen

Digitized by Google

wurden angestellt, um zu bestimmen, bei welcher Concentration der Salzlösung das reinste Salz niederfällt. Nur bei Concentration der Salzlösung bis auf 25—28° Beaumé scheidet sich Kochsalz aus, welches wenig Beimengungen enthält. Das Salz, welches sich bis zu 25° B. absetzt, schliesst hauptsächlich Gyps ein und Salz, welches bei Concentration bis über 28° B. erhalten wird, enthält eine bedeutende Menge (bis zu 6.5 pCt.) Chlormagnesium. Wenn man die Menge des Salzes, welche sich zwischen 14° B. bis 35° B. abscheidet, zu 100 Theile annimmt, so scheidet sich zwischen 25° B. bis 28° B. 88.3 pCt. ab, so dass vor- und nachher nur eine verhältnissmässig geringe Menge erhalten wird.

Hr. D. Mendelejeff erläutert eine allgemeine Formel für Gase, die auf Grund der beiden Gesetze von Mariotte, Gay-Lussac und Avogadro abgeleitet wird.

$$Y = \frac{M\,(C + F)}{P\,.\,V\,.\,Ai}.$$

M die Masse (das Gewicht in Milligrammes), T die Temperatur, P der Druck (im Metermaass der Quecksilbersäule), V das Volumen (in Litern), Ai das Moleculargewicht ($H = 1$, für Gemische wird das mittlere Moleculargewicht gefunden, z. B. für Luft ist $Ai = 28{,}836$), $C = \frac{1}{\alpha}$ eine constante Grösse, die sich der Zahl 273 nähert. Y ist auch eine beständige Grösse und nähert sich dem Werthe 16000. Diese Formel ist vollständiger und allgemeiner als die bekannte Formel Clapeyrons $PV = K\,(C + T)$ und kann vielfach angewendet werden bei der Untersuchung der Dämpfe und Gase. Diese Formel wird bestätigt durch die vorhandenen Thatsachen und zeigt, dass bei Abweichung von einem der genannten Gesetze, die Verbindung beider jedoch noch Geltung haben kann. Dieses folgt aus der Vergleichung einiger Beobachtungen Regnault's, die von den Gesetzen Mariotte's und Gay-Lussac's abweichen. In einigen Fällen ist es bequemer obige Gleichung wie folgt auszudrücken:

$$M = \frac{PV}{62\,(273 + T)}\,Ai.$$

In dieser Gleichung haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung, nur M ist in Kilogrammen ausgedrückt. So wird nach dieser Formel sehr leicht das Gewicht M (in Kilogr.), eines Liters ($V = 1$) irgend eines Gases oder Dampfes bei gegebenem Druck und Temperatur berechnet, ebenso das Moleculargewicht (Ai), das dem beobachteten Gewichte M entspricht bei gegebenem Volumen, Druck und Temperatur.

Hr. D. Mendelejeff glaubt, dass die Differenz in den Resultaten der Untersuchung von H. Siljeström (Pogg. Ann. April u. Mai 1874) und seiner in Gemeinschaft mit Hrn. Kirpitscheff ausgeführten

Digitized by Google

Beobachtungen (Berichte 1874 S. 486) hinsichtlich der Compression der verdünnten Luft, nicht allein abhänge von der Unvollkommenheit der Beobachtungen Siljeström's, sondern auch aus der Unrichtigkeit der Interpretationen der von S. erhaltenen Thatsachen. Bei richtiger Deutung der vorhandenen Resultate (die überhaupt sehr wenig genau sind, was auch von S. selbst anerkannt wird) werden die Schlüsse M. und K. bestätigt, indem sie zeigen, dass die Luft (und andere Gase) bei geringem Drucke anders von der Regel abweichen, als die Luft bei hohem Drucke nach Regnault.

HH. F. Beilstein und A. Kurbatow berichten, dass das Metachloranilin aus dem Dinitrobenzol flüssig ist und bei 230° (cor.) siedet. Das spec. Gewicht bei 0° ist = 1.2432. Das salzsaure Chloranilin $C_6 H_6 Cl N . H Cl$ krystallisirt in Blättchen. Das salpetersaure Salz $C_6 H_6 Cl N H N O_3$ in kurzen, dicken Nadeln. Beide Salze enthalten kein Wasser und sind ziemlich beständig. Durch Einwirken von Salpetersäure auf Metachloranilin erhielt man Metachlorphenol $C_6 H_4 Cl . H O$ als Flüssigkeit, die bei 214° siedet.

Hr. E. Wrablewsky hat gefunden, dass beim Bromiren der drei isomeren Dibrombenzole immer ein und dasselbe Tribrombenzol mit dem Schmelzpunkt 44 erhalten wird. (Berichte VII, S. 1060.)

Hr. A. Buttlerow macht folgende Bemerkungen hinsichtlich der Verbindungen der Zusammensetzung $C_7 H_4 Br . J$. In einer im Journal der russ. chem. Gesellschaft veröffentlichten Abhandlung (5 (1) 334) erklärt sich Hr. Lagermark sehr bestimmt für die Annahme mehr als zweier Isomeren der obigen Formel und nahm für eine von diesen die höher siedende Verbindung Reboul's an, die dargestellt und wie es scheint sogar analysirt wurde. Ferner sagt Hr. Lagermark in der citirten Schrift: „Es scheint, dass diese drei isomeren Verbindungen nicht alle möglichen Fälle der Isomerie der Formel $C_7 H_4 Br . J$ einschliessen. Eine solche Behauptung rief die Versuche des Hrn. Gagarin hervor (Berichte VII, 733), die im Laboratorium des Hrn. Buttlerow ausgeführt wurden. Die krystallinische Substanz wurde als Bromiodäthylen festgestellt, was auch vollständig mit Hrn. Lagermark's Beobachtungen übereinstimmt. Nur hinsichtlich des Siede- und Schmelz-Punktes differiren die Angaben Lagermark's von denen anderer Forscher. Da nun Scenpson's, Gagarin's und Frèedel's Angaben so nahe übereinstimmen, so lässt sich annehmen, dass irgend ein Grund der Ungenauigkeit in den Resultaten Lagermark's vorhanden sein muss, obgleich Hr. Lagermark in seinem letzten Aufsatze in diesen Berichten bei seinen früheren Angaben bleibt. Hr. Buttlerow bemerkt, dass die Probe, die Hrn. Gagarin zur Bestimmung der Eigenschaften der Verbindung diente, das Aussehen einer reinen Substanz hatte. Was die flüssige isomere Verbindung, mit dem Siedepunkte 142°, anbetrifft, so ist auf Grund der Versuche

Digitized by Google

(diese Ber. VII, 913) wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese Verbindung Bromiodäthyliden ist. Die höher siedende Verbindung Reboul's, an deren isomeren Selbstständigkeit Hr. Lagermark anfangs, wie es scheint, nicht zweifelte, erwies sich nach den Versuchen von HH. Gagarin und Frèedel (Comp. rend, 79, 166) als ein Gemisch von Bromiodäthyliden und Jodäthyliden. Selbst Hr. Lagermark hält in der citirten Abhandlung die Natur dieser Verbindung für unbestimmt. Um so weniger geneigt wird Hr. Lagermark sein, die Existenz noch einiger Verbindungen der Formel $C_7 H_4 Br . J$ anzunehmen, bevor seine neuen vollständigen Untersuchungen beendet sein werden. Diese werden ihn wahrscheinlich zu der Ueberzeugung führen, dass es nicht möglich ist andere Isomere der Formel $C_7 H_4 Br J$ zu erhalten, als diejenigen, die bereits bekannt sind. In Folge der Fortsetzung der Versuche des Hrn. Lagermark glaubt Hr. Gagarin diese Untersuchungen nicht weiter aufnehmen zu müssen.

Ferner macht Hr. Buttlerow zu der Mittheilung des Hrn. Pawlow über das Dimethylisobutylcarbinol und Heptylen (diese Ber. VII, 729) einen Zusatz. Beide Körper sind schon früher von Hrn. Markownikow aus der Oxyisocapronsäure erhalten worden. Die ziemlich genaue Uebereinstimmung des Siedepunktes von Markownikow und Pawlow kann als Beweis dienen, das die von Markownikow angenommene Structur richtig ist, was auch für das Heptylen gilt. Nimmt man die Structurformel Markownikow's $(CH_3)_2 = C = CH - CH (CH_3)_2$ für das Heptylen an, so folgt, dass bei seiner Bildung aus dem Jodanhydrid des Dimethylisolcarbinols sich zu gleicher Zeit mit dem Jod ein Wasserstoff abspaltet, welcher dem Isobutyl angehört, und nicht ein solcher, der von einem der Methyle abstammt.

Petersburg, den 25. September 1874.

---

419. R. Gerstl, aus London, den 3. October.

Die folgenden, aus verschiedenen Quellen genommenen Notizen sind während der Ferienzeit zur Veröffentlichung gekommen:

„Beobachtungen über Seewasser-Eis," von J. Y. Buchanan. Der Verfasser ist Chemiker der auf dem Schiffe „Challenger" umherkreuzenden Naturforscher-Expedition, und hat während des Aufenthaltes in den Südpolargegenden Stücke von Treibeis in Bezug auf Salzgehalt und Schmelzpunkt untersucht. Zwei verschiedene Muster ergaben je 0.1723 und 0.0520 Gramm Chlor auf 1 Liter Eiswasser; ausserdem wies die qualitative Analyse die Gegenwart von Kalk, Magnesia und Schwefelsäure nach. Treibeis ist somit keine homogene Masse, was übrigens leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass das Seeeis während seiner Bildung den auf selbes fallenden Schnee nach

Digitized by Google

und nach einschliesst. Künstlich zum Frieren gebrachtes Seewasser krystallisirte in hexagonalen Tafeln, welche mit destillirtem Wasser abgespült, zwischen Filterpapier getrocknet und geschmolzen 1.5780 Gramm Chlor auf 1 Liter Eiswasser enthielten.

Der Schmelzpunkt der Eiskrystalle wurde mittelst eines Geissler'schen Normalthermometers — 0.3° C. gefunden, welche Temperatur zwanzig Minuten hindurch — so lange währte die Beobachtung — constant blieb. Ein Stück frisches Treibeis begann bei — 1° zu schmelzen; zwanzig Minuten später war das Thermometer auf — 0.9° gestiegen; nach zweieinhalb Stunden war es auf — 0.3°; für ungefähr eine Stunde war das Eiswasser constant — 0.4°.

Diese Temperaturbestimmungen zeigen, dass das Salz im Seewassereise nicht bloss als mechanisch eingeschlossene Lache enthalten ist, sondern als fester Körper existirt, als Salzkrystalle oder als Mischung von Salz- und Eiskrystallen. Lässt man Kochsalz aus einer Lösung bei Temperaturen unterhalb 0° herauskrystallisiren, so erscheint es in hexagonalen Tafeln; Seewassereis dürfte daher als analog mit den unter Mineralien auftretenden isomorphen Gemengen angesehen werden.

„Physiologische Wirkung der Chinolin- und Pyridinbasen," von M'Kendrick und Dewar. Die zahlreichen mit Kaninchen, Hunden, Fröschen u. s. w. angestellten Versuche beabsichtigten die Aufklärung der folgenden drei Punkte: 1) die physiologsiche Wirkung der verschiedenen Glieder der beiden Reihen; 2) ob in physiologischer Beziehung die aus Cinchonin gewonnenen Reihen verschieden von den aus Kohlentheer dargestellten wären, und 3) ob und in welcher Beziehung die Wirkung dieser Basen sich von der der ursprünglichen Alkaloide unterscheide. Die wichtigern der, von den Untersuchern gemachten Schlussfolgerungen sind:

1. Die Glieder der aus Cinchonin erhaltenen Reihen zeigen keinen Unterschied von denen der Theer-Chinoline und -Pyridine.

2. Die verschiedenen Basen der Pyridinreihe rufen Wirkungen gleicher Art hervor, und unterscheiden sich bloss in Intensität; je höher in der Reihe, um so geringer wird die lethale Dose.

3. Die höhern Glieder der Pyridinreihe sind in Wirkung den niedern Gliedern der Chinolinreihe ähnlich; doch ist die lethale Dose der Pyriline weniger als halb die der Chinoline.

4. Vergleicht man die Wirkung von Chinolin (C_9H_7N) mit Parvolin ($C_9H_{13}N$), von Collidin ($C_8H_{11}N$) mit Coniïn ($C_8H_{15}N$), oder von Dipyridin ($C_{10}H_{10}N_2$) mit Nicotin ($C_{10}H_{14}N_2$), so zeigt sich, dass abgesehen von chemischer Structur, jene Base physiologisch am wirksamsten ist, welche die grösste Menge Wasserstoff enthält.

5. Keine der untersuchten Substanzen besitzt paralytische Wir-

Digitized by Google

kung auf das Herz; Tod wird durch erschöpfende Convulsionen oder Paralyse der Respirationscentra herbeigeführt.

6. Die mittelst Condensation verdoppelten Pyridinbasen, wie Dipyridin, Parapicolin u. s. w. sind nicht nur physiologisch energischer als die einfachen Basen, sondern sie differiren von den letztern auch in der Art der Wirkung, in welcher Beziehung sie Aehnlichkeit mit solchen natürlichen Basen zeigen, die eine ähnliche chemische Constitution besitzen.

„Bilduug einiger metallischer Doppelsulfocyanide," von W. Skey. Die dargestellten Doppelschwefelcyanide sind die von Eisen und Quecksilber, Eisen und Gold, Quecksilber und Kobalt, Quecksilber und Molybden, und Quecksilber und Gold. Auch ein Schwefelcyanplatinanilinsalz wurde erhalten, das in Wasser nahezu unlöslich ist.

„Bildung von Doppelsalzen von Anilinbasen und Indigo mit Metallsalzen," von W. Skey. Analog dem vorstehend erwähnten Platinanilindoppelsalz können solche von Mauveïn, Rosanilin u. s. w. bereitet werden, und diese Basen geben ähnlicher Weise auch mit Quecksilber Doppelsalze. Die meisten krystallisiren in hexagonalen Tafeln.

In gleicher Weise geht Indigo mit Schwefelcyanplatin und Schwefelcyanquecksilber Doppelverbindungen ein.

Autor fährt fort zu beschreiben die Bildung von Verbindungen der Anilinphosphate mit den Phosphaten der alkalischen Erden, und des Eisens und der Thonerde; der Oxalate der Anilinbasen mit denen der alkalischen Erden u. s. w. Schliesslich werden Doppelsulfide von Anilinbasen und Silber, Cadmium, Zink u. s. w. erwähnt.

„Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Hydrate von Kalk, Baryt und Magnasia," von D. Walker. Rührt man Kalkmilch mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so erscheinen nach etwa vierundzwanzigstündigem Stehen hellorange gefärbte Nadeln, deren Zusammensetzung annähernd durch die Formel $CaCS_3 . 2CaH_2O_2 + 6H_2O$ ausgedrückt wird. Baryt und Magnesia geben mit Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindungen.

„Ueber Dufrenoysit," von R. W. E. MacIvor. Das untersuchte Mineral stammt aus der Schweiz, ist schwarzgrau, hat ein sp. G. von 5.52, schmilzt vor dem Löthrohre, unter Ausstossen von Arsendämpfen, zu einer schwarzen Masse. Die analytischen Zahlen sind, kleine Mengen von Schwefelblei und Schwefeleisen bei Seite gelassen:

Kupfer . . .	46.05
Silber . . .	2.43
Arsen . . .	18.79
Schwefel . . .	32.46
	99.73.

Denkt man sich das Silber durch äquivalente Mengen Kupfer

Digitized by Google

ersetzt, so stimmen die Zahlen ganz gut mit der Formel $Cu_3 A_5 S_4$ überein. Stockar-Esher's Ansicht, dass Schwefelarsenkupfer dimorph sei, ist soweit richtig, denn die obige Formel kommt auch dem Enargit zu.

„Vorkommen von Aluminium in einigen Kryptogamen," von A. H. Church. Bekanntlich wurde dieses Metall bisher nur in zwei oder drei Kryptogamen nachgewiesen. Verfasser hat die folgenden Pflanzen untersucht und die angeführten Mengen von Kieselsäure und Thonerde gefunden:

	Asche in 100 Theilen der trockenen Pflanze.	100 Theile Asche enthalten	
		Kieselsäure.	Thonerde.
Lycopodium alpinum . . .	3.68	10.24	33.50
- *clavatum* . .	2.80	6.40	15.24
- *Selago* . . .	3.20	2.53	7.29
Selaginella Martensii . . .	11.66	41.03	0.26
- *spinulosa* . . .	3.44	6.67	—
Equisetum maximum . . .	20.02	62.95	—
Ophioglossum vulgatum . .	8.25	5.32	—
Psilotum triquetrum . . .	5.06	3.77	Spur.

„Analyse einiger antiker Kupfer- und Bronzegegenstände," von Dr. Flight. Drei von Cyprus stammende Speerenden enthielten die folgenden Bestandtheile:

	I.	II.	III.
Kupfer . .	97.226	98.398	99.470
Eisen . . .	1.322	0.729	0.384
Nickel . .	—	0.153	0.084
Gold . . .	0.279	0.305	—
Blei . . .	0.076	—	—
Zinn . . .	Spur	—	—
Arsen . .	1.348	Spur	Spur
Schwefel . .	—	0.305	—
Phosphor .	Spur	Spur	Spur
	100.251	99.890	99.938.

Ein gleichfalls in Cyprus gefundenes Bronzestück, Bruchstück eines Dolches, besteht aus:

Kupfer . .	88.771
Zinn . . .	8.508
Eisen . . .	0.476
Kobalt . .	0.304
Nickel . .	Spur
Blei . . .	1.504
Phosphor .	Spur
	99.563.

Digitized by Google

Ein aus dem Gemäuer der grossen Pyramide genommener Doppelhaken enthält in 100 Theilen 99.521 Kupfer und 3.479 Eisen.

---

420. H. Schiff aus Florenz, den 16. October 1874.

Den grössten Theil des in diesen Tagen erschienenen Heftes der *Gazetta chimica* nimmt eine neun Druckbogen lange Abhandlung von W. Körner „Studien zur Isomerie der aromatischen Verbindung mit 6 Kohlenstoffen" ein. Seine früheren Untersuchungen von 1867 und 1869 aufs Neue darlegend und an dieselbe anschliessend, giebt er ein neues reichliches und reichhaltiges Material zur Discussion der Zusammengehörigkeits- und Stellungsfrage bei den aromatischen Verbindungen mit C^6 und benutzt dasselbe theilweise zur Prüfung und zur Discussion früherer Leistungen anderer Forscher auf diesem Gebiete. Es ist Ihrem Correspondenten in diesen wenigen Tagen selbst noch nicht gelungen, sich eine Uebersicht über dieses umfangreiche Material zu verschaffen, und er kann es daher um so weniger versuchen, hier eine Uebersicht in Kürze zu bieten. Ich muss mich also vorerst damit begnügen, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diese Abhandlung zu lenken; Körner wird es indessen nicht versäumen, durch Veröffentlichung in einer deutschen Zeitschrift die Resultate seiner Untersuchungen einem grösseren Publikum zugänglich zu machen.

Ueber die im römischen Laboratorium sich im Gange befindlichen Untersuchungen über Santonin hat Ihnen Cannizzaro bereits directe Mittheilungen zukommen lassen.

F. Sestini untersucht die Einwirkung des Acetylchlorürs auf Santonin und Santonsäure. Mit letzterer hat er ein Acetylderivat $C^{15}H^{15}(C^2H^3O)O^4$ erhalten. Die Acetylbestimmung wurde mittelst Normalkali in derselben Weise ausgeführt, wie ich sie früher bei solchen Acetylderivaten angewandt hatte, deren Spaltungsprodukte (Amygdalinsäure, Phloretinsäure) für sich allein bereits Alkali zur Sättigung in Anspruch nehmen.

A. Oglialoro hat Chloral und Brom zu gleichen Molekülen in geschlossenen und zeitweise geöffneten Röhren so lange auf 140 bis 150° erhitzt, bis das Brom grösstentheils verschwunden war und sich nur noch wenig Gas entwickelte. Er erhielt Bromtrichlormethan, Trichloracetylbromür, Bromwasserstoff und Kohlenoxyd

$$CCl^3 . CHO + Br^2 = CCl^3 . CO . Br + HBr.$$
$$CCl^3 . CHO + Br^2 = CCl^3Br + CO + HBr.$$

Die Produkte sind durch Destillation nur schwierig zu trennen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aber CCl^3Br ab, während das Bromür in Trichloressigsäure übergeht.

Digitized by Google

Oglialoro hat gleiche Moleküle Chloral und Allylalkohol zu einer bei 116° kochenden, dickflüssigen, farblosen Verbindung

$$CCl^3 . CH \begin{cases} OH \\ O . C^3 H^5 \end{cases}$$

vereinigt. Sie färbt sich allmählig an der Luft, erstarrt in einer Kältemischung zu bei 20.5° schmelzenden Nadeln und löst sich langsam in Wasser unter Zersetzung, verbindet sich mit einem Molekül Brom zu einer syrupösen gelben Flüssigkeit, wahrscheinlich

$$CCl^3 --- CH \begin{cases} OH \\ O . CH^2 CHBr --- CH^2 Br, \end{cases}$$

welche in der Kälte glasartig erstarrt und nicht destillirbar ist. — Phosphorpentachlorid wirkt heftig auf das Allylderivat ein, und nach Zerstörung des $POCl^3$ durch Wasser kann eine bei 195° unter Zersetzung kochende farblose Flüssigkeit erhalten werden, deren Chlorgehalt der Formel $CCl^3 . CHCl . O . C^3 H^5$ entspricht und noch die Eigenschaft besitzt, sich mit Brom zu verbinden.

J. Guareschi hat Benzamid, in wasserhaltigem Aether gelöst unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure durch Natriumamalgam zu Benzylkohol reducirt. 45 Gr. Benzamid gaben eine Spur Bittermandelöl und 14 Gr. Alkohol, welcher in Benzylchlorür und Tribenzylamin umgewandelt wurde. Er beabsichtigt, in ähnlicher Weise Asparagin in normale Oxybuttersäure überzuführen.

E. Pollacci kommt wiederholt auf die Einwirkung von Schwefel auf Calciumcarbonat bei Gegenwart von Wasser zurück. Bei Anwendung von 20—25 Gr. hat er in den heissesten Sommertagen bereits nach drei Stunden eine geringe Menge Gyps auffinden können. Nach Perugnatelli und Pelloggio bildet sich dabei auch unterschwefligsaurer Kalk.

Nach Giannetti und Volta bieten die Entladungen der Holtzschen Elektrisirmaschine ein passendes Mittel zur Ozonerzeugung dar. In der Absicht, dieses Mittel zu einer ergiebigen Darstellungsmethode zu verarbeiten, berichten sie vorerst über Vorversuche bezüglich des Einflusses der Schnelligkeit des Gasstromes, der Form der Entladung etc. sowie auch über die angewandte Bestimmungsmethode (Jodkalium oder arsenige Säure). Bei Spitzenentladung haben sie die geringste Wirkung beobachtet und als Maximum überhaupt bis jetzt einen Gehalt von 15 Mgr. Ozon pro Liter Gas erhalten. Bei quantitativer Bestimmung mittelst Jodkalium wurde nur beim Durchschütteln (nicht bei einfachem Durchschlagen der Gasblasen) eine vollständige Zerstörung des Ozons erreicht. Das Ozon fanden sie bei 14—20° nicht in Wasser löslich, auch Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Nach F. Selmi entwickelt der frische Urin nach Phosphorvergiftung mit Zink- und Schwefelsäure keinen Phosphorwasserstoff. Dieses findet indessen statt, wenn der Urin nach 24stündigem Stehen einen lauchartig unangenehmen Geruch angenommen hat. Das entwickelte Gas wird durch Brechweinsteinlösung von Schwefelwasserstoff befreit und giebt dann mit Silberlösung einen Niederschlag, welcher mit Zink und Schwefelsäure die grüne Wasserstoffflamme erzeugt. Die Verbrennungsprodukte, mittelst des Aspirators gesammelt, geben ohne Weiteres die Reaction mit Ammoniummolybdat. Wird der übelriechende Urin destillirt, so besitzt das ammoniakalische Destillat den erwähnten lauchartigen Geruch, entwickelt aber mit nascirendem Wasserstoff keinen Phosphorwasserstoff. — Gallensäure und Milchsäure hat Selmi in den untersuchten Urinen nicht auffinden können.

M. Mercadante hat wässrige Auszüge von Dünger und von Humus mit Gerbsäure versetzt und einen Niederschlag von organischer Substanz erhalten, welcher auch den grössten Theil der für das Wachsthum der Pflanzen wichtigen Mineralsubstanzen einschliesst. Er findet hierin eine Erklärung des schädlichen Einflusses, welche gerbsäurehaltige Materialien auf viele Pflanzen ausüben.

F. Selmi hat den von Millon und Commaille als Laktoprotein bezeichneten Milchbestandtheil nicht auffinden können, sobald frische, gesunde Milch bei niedriger Temperatur (1—2°) und ohne Anwendung von Säuren oder Metallsalzen rasch verarbeitet wurde. Durch Filtration lässt sich das suspendirte Casein abscheiden. Dasselbe ist nur ungelöst, aber nicht unlöslich, da es sich bei Wasserzusatz auflöst. Die filtrirte Milch, mit $\frac{1}{3}$ Vol. absoluten Alkohols versetzt, giebt einen Niederschlag von gelöstem Casein. Werden zum Filtrat noch weitere $\frac{1}{3}$ Vol. Alkohol gesetzt, so scheidet sich ein vom Casein verschiedener, als Gelaktin[1]) bezeichneter Eiweiskörper aus. Letzterer ist viel löslicher, als die beiden Caseine, und besitzt eine stärkere alkalische Reaction. Wird die Lösung schwach mit Milchsäure angesauert, so fällt Alkohol dann ein sauer reagirendes Product, welches aber, wiederholt aus Wasser gefällt, wieder alkalische Reaction annimmt. Nur das suspendirte Casein wird durch Lab coagulirt; wird aber das Serum zum Kochen erhitzt, so coagulirt auch das gelöste Casein nebst einem Theil des Gelaktins. Die wässrige Gelaktinlösung trübt sich bei 50°, scheidet aber erst bei 95—100° Flocken ab. Sonst verhält sie sich wie Eiweislösungen. — Bei 1—2° aufbewahrte Milch kann durch geringe Mengen von Lab innerhalb 4—5 Tagen coagulirt werden, ohne die alkalische Reaction zu ver-

1) Als Gelaktin ist bereits ein 1854 von A. Morin aus der Milch dargestellter leimgebender Eiweissstoff bezeichnet worden. Selmi giebt nichts darüber an, ob der von ihm abgeschiedene Körper zu dem von Morin erhaltenen in irgend welcher Beziehung stehe.

Digitized by Google

lieren. — Einen nur durch Quecksilbersulfat fällbaren Eiweisskörper, wie ihn Millon und Commaille beschrieben, hat Selmi aus der Milch nicht erhalten können, auch nicht aus den von den Weingeistfällungen herrührenden eingedampften Mutterlaugen.

421. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

35. W. B. Stephens, London. „Anstrichfarbe."
Datirt 8. Januar 1873.

Kalkhydrat oder Gyps werden als Zusatz zu Bleiweiss vorgeschlagen. Man löscht 20 Gewichtstheile gebrannten Kalk oder vermengt eine gleiche Menge Gyps mit 16 Gewichtstheilen Wasser und vermahlt nach vorangegangenem Pulverisiren mit 3 Gewichtstheilen Bleiweiss.

38. Professor Bischof, Glasgow. „Filter für Trinkwasser."
Datirt 3. Januar 1873.

Mit Bezugnahme auf ein früheres Patent, 2516/1870 [1]), wird angerathen, das durch schwammförmiges Eisen filtrirte Wasser durch eine Schicht von Marmorpulver passiren zu lassen. Das, durch die in natürlichen Wässern vorhandene Kohlensäure in Lösung gebrachte Eisen wird in der zweiten Filtration zu Hydrat reducirt und so zurückgehalten.

42. W. G Thompson, Manchester. „Ausziehen von Fetten und Oelen."
Datirt 3. Januar 1873.

Bezieht sich vorzugsweise auf solche vegetabilische Stoffe, welche wegen ihrer Härte und Compaktheit von den als Ausziehmittel verwandten Kohlenwasserstoffen nicht leicht angegriffen werden. Der Patentbeschreibung zufolge bringt man solche Substanzen in ein vorläufiges Bad von Nitroschwefelsäure.

50. P. Spence, Newton-Heath bei Manchester. „Verwerthung von Nebenproducten der Alaunfabrikation."
Datirt 4. Januar 1873.

Das in dem unter 1676/1870 [2]) patentirten Verfahren resultirende Abflusswasser enthält phosphorsaures Eisen. Durch Zusatz von aus Gaswercken stammender Ammoniakflüssigkeit können phosphorsaures Ammoniak nnd Schwefeleisen ausgeschieden werden.

68. J. Argall, Adderburg, Engl. „Zusatz zu Anstrichfarben."
Datirt 7. Januar 1873.

Als „neu" wird der Zusatz von Zinkoxyd oder Barytcarbonat zu Anstrichfarben angegeben.

83. W. E. Wiley, Birmingham. „Verzinnen eiserner Stifte."
Datirt 8. Januar 1873. P. P.

Zinkchlorid wird mit einer grösseren Menge Oel verrieben und in einem oscilirenden Topfe erhitzt. Sobald das Gemenge die rechte Temperatur angenommen hat, wirft man die zu verzinnenden Stifte und die gehörige Menge metallischen Zinns

[1]) Diese Berichte IV, 423.
[2]) Diese Berichte IV, 133.

Digitized by Google

in den Topf, lässt die Stifte darin für einige Sekunden, schöpft sie mit Drahtnetzen heraus und wirft sie in Wasser.

154. General Scott, Ealing bei London. „Behandlung von Kloakenwässern."

Datirt 14. Januar 1873.

Den in einer Kufe angesammelten Wässern wird Aetzkalk im Ueberschuss zugesetzt, und nach Niedergang der sich abscheidenden festen Theile zieht man die klare überstehende Flüssigkeit ab und fügt derselben in einer zweiten Kufe Eisen- oder Thonerdesalze bei, welche Salze durch den in dem geklärten Abflusswasser gegenwärtigen Kalk in ihre Hydrate übergeführt werden.

Der Niederschlag in der ersten Kufe, der die in dem Rohwasser suspendirt gewesenen mineralischen und organischen Substanzen enthält, und theilweise auch einige vorher gelöst gewesene Stoffe, kann in Cement oder in Filterkohle verwandelt werden. Das Präcipitat in der zweiten Kufe liefert nach Calciniren nützlich anwendbare Metalloxyde.

Das aus der zweiten Kufe abfliessende Wasser ist rein genug, um in einen grösseren Strom geleitet werden zu können, und vermag, wenn es vorher durch die aus der ersten Kufe gewonnene Kohle filtrirt wird, selbst in kleinere Flüsse ohne Schaden zu laufen.

183. General Scott, Ealing bei London. „Entschwefelung von Leuchtgas.

Datirt 16. Januar 1873.

Das zu reinigende Leuchtgas wird über rothglühendes Eisenoxyd geleitet. In manchen Fällen ist es vortheilhaft, dem Eisenoxyd Aetzkalk zuzusetzen.

205. M. Williams, Wigar, Engl. „Darstellung von Leuchtgas."

Datirt 17. Januar 1873.

Ein Gemisch von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffölдämpfen wird über rothglühende Kohlen geleitet.

208. Professor Schwarzenbach, Bern. „Vergolden von Glas."

Datirt 18. Januar 1872.

Von allen Beimengungen freies Goldchlorid wird in kochendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat so weit verdünnt, dass 200 CC. Flüssigkeit 1 Grän metallisches Gold enthält, und sodann mit Natronlauge alkalisch gemacht.

Das Reductionsmittel ist mit Grubengas gesättigter Weingeist, den man nach der Sättigung mit dem eigenen Volum Wasser verdünnt. Von dieser Flüssigkeit werden 25 CC. der alkalischen Goldchloridlösung zugesetzt, und diese Mischung wird zwischen die (vorher wohl gereinigte) zu vergoldende Platte und eine unter diese, in einer Entfernung von 3 Mm., gelegte Glasscheibe gegossen. Nach zwei bis drei Stunden Ruhe ist die Vergoldung bewerkstelligt, man entfernt die Platte und wäscht sie.

212. T. F. Hensly, London. „Fleischextract."

Datirt 18. Januar 1873.

Fleisch wird kalt ausgepresst und der erhaltene Saft gekocht. Das während des Kochens coagulirende Albumin sammelt sich an der Oberfläche und wird abgeschöpft. Der mittelst Dekantiren abgezogene flüssige Theil wird zu Syrupdicke eingedampft und ist nun zum Verpacken bereit.

Der Pressrückstand und die abgeschöpften Eiweisskörper sind natürlich als Nahrung verwendbar.

Digitized by Google

213. G. Haseltine, London. (Für A. P. Meylert, New Britain, Coun., V. St.) „Fabrikation von Bleiweiss."

Datirt 18. Januar 1873.

Dünne Streifen von Blei werden in einer Kammer der vereinigten Wirkung von Kohlen- und Essigsäure ausgesetzt. Die Kohlensäure wird, für sich allein oder gemengt mit Luft, durch die am Boden der Kammer in einem offenen Gefässe befindliche Essigsäure geleitet.

Die Kohlensäure stammt von Verbrennungsgasen. Um dieselbe zu reinigen, lässt man die Gase, mit Wasserdampf vermengt, durch eine Lösung von Natron passiren.

214. J. Cox, Newcastle-on-Tyne, und S. Cox, London. „Extraction von Oel, Fett u. s. w."

Datirt 18. Januar 1873.

Die zu behandelnden Stoffe befinden sich in einem Cylinder aus Drahtgeflecht oder durchlöchertem Blech, und dieser selbst ist innerhalb eines dicht schliessenden Gefässes. In den erstern Cylinder lässt man Schwefelkohlenstoffdampf treten, der das in den Rohstoffen enthaltene Oel oder Fett auszieht und als Lösung in dem umhüllenden Gefässe absetzt.

230. J. Robey, Manchester. „Filtrirkohle für Kloakenwässer."

Datirt 20. Januar 1873.

Der Niederschlag, der sich auf Zusatz von Thon in Kloakenwässern bildet, wird getrocknet und zu Kohle gebrannt, die dann zum Filtriren der Abflusswässer benutzt wird.

258. A. Gutensohn, London. „Wiedergewinnung von Zinn."

Datirt 22. Januar 1873. P. P.

Abfälle von verzinntem Blech werden in kalte Salzsäure eingetragen und sobald sie eine matte graue Farbe zeigen, daraus entfernt. Man bringt neue Mengen von Abfällen in die Säure, nimmt heraus und wiederholt dies so lange als die Säure Zinn aufzunehmen vermag. Wenn die Sättigung in der Kälte bewerkstelligt worden ist, erwärmt man die Säure und wiederholt die successiven Eintragungen von Zinnabfällen.

Um das gleichzeitig in Lösung gegangene Eisen zu entfernen, wird folgendermaassen verfahren: Die rohe Zinnchloridlösung wird auf zwei Drittel des ursprünglichen Volums eingedampft und mit so viel Ammoniak versetzt, dass eine Probe mit einer Lösung von Indigoextract einen schwarzblauen Niederschlag giebt. Man setzt nun der Zinnsalzlösung Indigoextract zu, bis kein Niederschlag mehr sich bildet, kocht für einige Minuten und filtrirt. Dies Filtrat — ganz reine Zinnchloridlösung — wird zum Krystallisiren eingedampft.

Der schwarzblaue Niederschlag wird auf Tinte verarbeitet.

266. F. Jacobsen, Edinburg. „Behandlung von Kloakenwässern."

Datirt 23. Januar 1873. P. P.

Die Wässer werden mit einer Lösung eines natürlichen Phosphates in Schwefelsäure vermischt, die Mischung in Kufen der Ruhe überlassen, und der schlammige Absatz getrocknet und als Dünger verwandt.

281. R. Hatfull, Deptford bei London. „Mittel gegen Kesselstein."

Datirt 24. Januar 1873.

Ein Lösung von 40 bis 60 Pfund Natron, 4 bis 24 Pfund Potasche und ungefähr 2 Pfund Terra japonica in 20 Gallonen Wasser soll im Fortschaffen von Kesselstein sehr erfolgreich sein. Die Bildung von Kesselstein zu verhüten, setzt man 1 Pinte der Lösung zu je 1600 Gallonen Wasser.

Digitized by Google

288. E. H. Huch, Braunschweig. „Farina-Suppe.“
Datirt 24. Januar 1874.

Gemisch von Mehl und Liebig's Fleischextract und etwas Wasser.

296. General Scott, Ealing bei London. „Dünger aus Kloaken-Wässern.“
Datirt 25. Januar 1873.

Im Wesentlichen von F. Jacobsen unter 266/1873 [1]) patentirte Gegenstand.

310. H. A. Bonneville, London und Paris. (Für die Weiss-Cement-Actien-Gesellschaft, Wien.) „Cement.“
Datirt 27. Januar 1873.

So weit aus der Specification ersichtlich, ist der neue Cement ein Gemenge von Kalk- und Magnesiahydraten, erhalten durch Brennen von Dolomit.

360. H. H. Murdoch, London. (Für Baron V. de Rutenberg, Paris.) „Sprengmittel.“
Datirt 30. Januar 1873.

Gemenge von Nitroglycerin mit fein gepulvertem Randanit. Dies ist ein Kieselsäurehydrat vulkanischen Ursprungs und findet sich im Puy de Dôme-Departement. Es wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen, getrocknet, gelinde geröstet und zu feinem Mehl reducirt. Man kann in verschiedenen Verhältnissen mengen, von einem Theile Nitroglycerin auf ein Randanit bis auf drei Theile des Erstern auf ein Theil des Letztern.

393. J. Mc. Dougall, Manchester und London. „Künstlicher Dünger.“
Datirt 1. Februar 1873.

Natürliche Phosphate werden in Schwefelsäure gelöst, die Lösung wird, nach Absetzen ungelöster Bestandtheile, abgezogen, Ammoniak (aus Gaswässern gewonnen) in dieselbe geleitet und zur Trockne eingedampft.

420. F. W. Dunn und O. Prangley, Trowbridge, Engl. „Entfetten der Schafwolle.“
Datirt 5. Februar 1873. P. P.

Die Wolle wird in Kammern mit Wasserdampf behandelt und in noch heissem Zustande zwischen Walzen ausgepresst.

429. J. P. Sharp, Birmingham. „Stahlfabrikation.„
Datirt 5. Februar 1873.

Die zum Cementiren verwandte Kohle wird dem Eisen in Gestalt von Dampf eines Kohlenwasserstofföls zugeführt.

435. C. W. Harrison, London. Darstellung von Leuchtgas.“
Datirt 5. Februar 1873. P. P.

Sauerstoffreich gemachte atmosphärische Luft wird durch ein Kohlenwasserstofföl passiren gelassen, und so ein zu Leucht- und Heizzwecken vortreffliches Gas erhalten.

Die Vermehrung des Sauerstoffgehaltes der Luft wird dadurch zu Wege gebracht, dass man die Luft in Wasser oder solch eine Flüssigkeit leitet, die mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbirt, aus welcher dieselbe dann ausgepumpt wird.

[1]) Siehe oben.

Digitized by Google

422. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 173. Heft 2 und 3.)

Mittheilungen aus dem Kieler Universitätslaboratorium:

1. Demole, E. Ueber die Darstellung des Glycols. S. 117.
2. Derselbe. Ueber aromatische Hydroxäthylenamine. S. 123.
3. Ladenburg, A. Ueber neue Siliciumverbindungen. 143.

Blochmann, R. Ueber die Vorgänge bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases und über das Verhalten desselben in der Hitze bei Abschluss von Luft. S. 167.

Pawlow, D. Ueber Dimethylisobutylcarbinol und das daraus eotstehende Heptylen. S. 192.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:

90. Pechmann, Dr. H. v. Ueber die Paramidometasulfotoluolsäure. S. 195.

Nägeli, Dr. Walter. Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. S. 218.

Maly, Richard. Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure. S. 227.

Wallach, O. Beiträge zur Kenntniss des Chlorals. S. 274.

Derselbe. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf gechlorte Aldehyde. S. 288.

Faust, A. und Müller, H. Ueber Metachlorphenol und dessen Nitroderivate. S. 303.

Faust, A. Berichtigung früherer Angaben über Chlornitrophenole. S. 317.

Kullhem, H. A. Ueber Isononylamid und Isononylsäure. S. 319.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der polytechnischen Schule zu Delft:

VI. Kramers, J. G. Ueber Metachlorphenol und die daraus entstehenden Monosulfosäuren. S. 331.

Baumstark, F. Ueber eine neue Verbindung aus dem Harne. S. 342.

Butlerow, A. Ueber die Trimethylessigsäure. S. 355.

(Bd. 174, Heft 1.)

Carius, L. Verhalten des Ozons gegen Wasser und Stickstoff. S. 1.

Derselbe. Ueber Bildung von salpetriger Säure, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd in der Natur. S. 31.

Wischnegradsky, A. Ueber Dimethyläthylessigsäure. S. 56.

Wöhler, F. Palladiumoxydul in Wasserstoffgas. S. 60.

Ley, N. und Popoff, A. Ueber die Oxydation der Oxydsäuren der Fettreihe. S. 61.

Hlasiwetz, H. und Weidel, H. Ueber das Peucedanin und das Oroselon. S. 67.

Zotta, Victor v. Zur Kenntniss des Glycerinäthers. S. 87.

Weselsky, P. Ueber die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. S. 99.

Tschermak, G. Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. S. 112.

Fittig, Rudolph. Ueber die Umwandlung der Benzoldisulfosäure in Terephtalsäure. S. 122.

Butlerow, A. Ueber die Structur des Pinacolins. S. 125.

II. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 213, Heft 2 bis 6.)

Tunner. Ueber mechanisches Puddeln S. 123.

Hausamann. Apparat zum Auflösen von Salzen etc. S. 129.

Ott, A. Löw's Apparat zur industriellen Gewinnung von Ozon. S. 130.

Ebell, Paul. Der Kupferrubin und die verwandten Gattungen von Glas. S. 131 und 212, 321, 401,

Abel, J. A. Studien über die Eigenschaften explosiver Körper. S. 145, 314 und 427.

Riche, A. Untersuchungen über Metalllegirungen. S. 150, 342 und 514.

Digitized by Google

Anthon. Ueber die Absorbtion des Gypses durch die Knochenkohle. S. 159.
Jordas. Ueber die Rolle, welche die Salze bei der Einwirkung der Trinkwässer auf das Blei spielen. S. 163.
Kolbe. Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure. S. 165.
Hagemann und Jörgensen. Die Bedeutung der Fluorverbindungen für die Gasindustrie. Mittheilung aus Oeresund's chemischen Fabriken. S. 221.
Priwoznik. Ueber die Bildung von Sulfaten bei Gasflammen. S. 228.
Bibanow. Ueber die Einwirkung einiger Anilin- und Toluidinverbindungen aufeinander beim Zusammenschmelzen. S. 229.
Gros-Renaud. Neue Chromoxyd-Beize zur Darstellung echter Dampffarben, insbesondere Dunkelbraun mittels Alizarin. S. 234.
Derselbe. Ueber essig-salpetersaures Chromoxyd als Mordant für die Färberei. S. 237.
Berthelot. Ueber die Kältemischungen. S. 239.
Gruner, L. Ueber die Heizkraft und die Classification der Steinkohle. (Fortsetzung.) S. 242 und 430.
Guhrauer. Function der Oxyde des Mangans als glasfärbende und entfärbende Agentien. S. 320.
Peligot, E. Ueber die Krystallisation des Glases. S. 329.
Morin. Das Schmelzen eines grossen Zaines Platin-Iridium-Legirung zur Anfertigung der Stäbe, mit welchen die neuen Metermasse für die französischen Archive hergestellt werden sollen. S. 337.
Langbein. Jodkalium aus Kupferjodür. S. 354.
Vorster, Fr. Ueber die chemischen Functionen des Glover-Thurmes der Schwefelsäurefabriken. S. 411 u. 506.
Fischer. Bestimmung der Salpetersäure mit Indigo. S. 423.
Ballo. Ein Beitrag zur Kenntniss der Canditenwaaren. S. 440.
Birnbaum. Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums in Carlsruhe. 1) Beitrag zur Kenntniss der Wirkung eines fetthaltigen Dampfes auf dass Speisewasser von Dampfkesseln. S. 488.
Ott, Ad. Apparat zum Talg-Ausschmelzen; von Lockwood und Everrett in New-York. S. 493.
Krause, O. Kohlenoxyd im Tabakrauch. S. 495.
Wittstein. Ueber eine neue Verunreinigung der käuflichen Ammoniakflüssigkeit. S. 512.
Hofmann, A. W. Phenilendiamin als Nebenprodukt der Anilinfabrikation. S. 523.
Wiesner. Pflanzenfasern zu industriellem Gebrauche auf der Wiener Weltausstellung. S. 525.

III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. 10, Heft 1 u. 2.)

Hüfner, G. Ueber ungeformte Fermente und ihre Wirkungen. S. 1.
Conrad, R. u. F. Salomon. Zur Kenntniss der geschwefelten Urethane. S. 28.
Pfaundler, L. Der „Kampf um's Dasein" unter den Molekülen; ein weiterer Beitrag zur chemischen Statik. S. 37.
Schneider, R. Ueber neue Schwefelsalze. S. 55.
Morawski, Th. Ueber chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure. S. 68.
Kolbe, H. Ueber eine neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure. S. 89.

IV. Archiv der Pharmacie.

(Juliheft.)

Reichardt, E. Ueber die Verwendung des Brom's in der chemischen Analyse. S. 1.
Weppen, Dr. H. Ueber Vorkommen und Nachweis von Zimmtsäure im chinesischen Thee. S. 9.
Vohl, Dr. H. Ueber Lera's lösliches Eisenphosphat. S. 13.
Lefort, J. Ueber das grüne Jodquecksilber. S. 16.

Digitized by Google

Bergeret. Einfluss der Sulphate auf die Entstehung des Kropfes. S. 18.
Jackson, John R. Ueber afrikanische Theepflanzen. S. 21.
Andrée, A., Apotheker in Münder. Die Flora des Harzes und des östlichen Vorlandes bis zur Saale. (Im Anschlusse an Hampe's Flora hercynica.) (Schluss.) S. 24.
Flückiger, F. A. Ausfuhrproducte Smyrna's und Syriens. S. 48.

V. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Heft 6 u. 7.)

Beiträge zur Kenntniss der Campherarten, besonders des Ngaï-Camphers. S. 321.
I. Hanbury, D. Ueber einen besondern Campher aus China. S. 321.
II. Sydney Plowman. Zur Chemie des Ngaï-Camphers. S. 323.
III. Flückiger, F. A. Ueber einige Campherarten. S. 325.
Vogel, A. Beitrag zur Beurtheilung der Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers. S. 335.
v. Schroff. Die Arzneiwaaren auf der Wiener Weltausstellung 1873. Bericht. Fortsetzung. S. 338 und 385.
Schneider, R. Ueber neue Schwefelsalze. S. 358.
Bunte, Hans. Zur Constitution der unterschwefligen Säure. S. 367.
Kämmerer, H. Ueber die arzneiliche Wirkungsweise des Jodkaliums und des Sublimats.
I. Die Jodkalium-Wirkung. S. 400.
II. Ueber die Wirkungsweise der Calomeleinstäubungen in das Auge. S. 410.
III. Ueber die Einwirkung von Sublimat auf Eiweisslösungen. S. 412.
IV. Ueber die Zerstörung von Synechien und Hornhautflecken durch Jodkalium. S. 413.
Schmiedeberg. Ueber die Verschiedenheit der Coffeïnwirkung an Rana temporaria L. und Rana esculenta L. S. 417.
Erlenmeyer. Ueber die Darstellung künstlichen Taurins und anderer Gegenstände. S. 428.

VI. Sitzungsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften, München.

(1874. Heft 2.)

Erlenmeyer. Ueber die Fermente in den Bienen, im Bienenbrot und im Pollen und über einige Bestandtheile des Honigs. S. 204.
Derselbe. Ueber die relative Constitution der Diazoverbindungen. S. 208.
Zittel. Beobachtungen über Ozon in der Luft der libischen Wüste. S. 215.

VII. Zeitschrift für analytische Chemie.

(13. Jahrg., Heft 2 u. 3.)

Löwe, Julius. Ueber Catechusäure und Catechugerbsäure. S. 113.
Biltz, E. Ueber schwefelsaures Eisenoxydul-Natron. S. 124.
Bunge, G. Ueber eine Vereinfachung der Bunsen'schen Methode der Harnstoffbestimmung. S. 128.
Hilger, Dr. A. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen: 1) Zum Nachweise der selenigen und tellurigen Säure. 2) Ueber den Nachweis von Verbindungen von Phosphorsäure und Oxalsäure mit Calcium, Baryum, Strontium, Eisen in dem Schwefelammonium- oder Ammoniederschlage bei qualitativen Analysen. S. 132.
Fresenius, R. Nachschrift dazu. S. 136.
Dibbits, Dr. H. C. Ueber die Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxydes in Lösungen von essigsaurem Natron. S. 137.
Frühling, Dr. R. und Schulz, Dr. Julius. Filz-Filter. S. 146.
Gavalovski, A. Cylinder zur bequemen Erzeugung von Normaltemperaturen bei Spindelungen. S. 148.
Philipps, Francis C. Ueber die Ueberführung der schwefelsauren Alkalien in Chlormetalle durch Glühen mit Chlorammonium. S. 149.

Digitized by Google

Fresenius, R. Zur Analyse der holzessigsauren Kalke. S. 153.
Luck, Dr. E. Zur Analyse der käuflichen Anthracene. S. 251.
Derselbe. Ueber eine molekulare Verbindung von Untersalpetersäure mit phosphorsaurer Magnesia. S. 255.
Hess, Filipp. Untersuchung des Sprengöles. S. 257.
Heintz, Dr. A. Die Zuckerbestimmung der Rüben. S. 262.
Gawalovski, A. Apparat zur schnellen Wasserbestimmung in hygroskopischen organischen Substanzen. S. 267.
Gscheidlen, Dr. Richard und Traube, Dr. Moritz. Ein Apparat, welcher gestattet, organische Flüssigkeiten mit Gasen zu behandeln, ohne dass Schäumen eintritt. S. 270.
Follenius, O. Beiträge zur Kenntniss des Cadmiums, insbesondere zur quantitativen Bestimmung desselben. S. 272.

VIII. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(No. 7 u. 8.)

Melsens. Note sur l'importance du gisement de phosphate de chaux des environs de Ciply (province de Hainaut). p. 23.
Melsens. Note sur la conservation du virus vaccin. S. 53.
Melsens. Note sur les charbons décolorants, leur production artificielle et la révivification des noirs employés dans l'industrie. S. 58.
Spring, W. Nouvelles recherches sur la constitution des acides polythioniques. S. 108.

IX. Journal of the Chemical Society.

(Aug., Sept., Oct.)

Neyson, E. and Bayne, J. On Ipomaeic Acid. p. 729.
Muir, Pattison. Note on New Zealand Kauri Gum. p. 733.
Stillingfleet Johnson, G. On certain Compounds of Albumin with the Acids. p. 784.
Russel and West. On a simple Method of Estimating Urea in Urine. p. 749.
Huskisson Adrian. Dendritic Spots in Paper. p. 754.
Neison. On the Products of the Decomposition of Castor Oil. No. III. On the Decomposition by excess of Alkaline Hydrate. p. 837.
Tilden, W. A. On the Action of Nitrosyl Cloride on Organic Bodies. p. 851.
Smith, Watson. Aniline and its Homologues in Coal-tar Oils. p. 853.
Smith, Watson. On the Action of Chlorine, Bromine &c., on Isodinaphtyl. p. 854.
Ramsay, W. On Hydrogen Persulphide. 857.
Roscoe. On a new Chloride of Uranium. p. 933.
Schorlemmer and Dale. Suberone. p. 935.
Burghardt, Ch. A. Note on the Crystalline Forms of Meconic and Pimelic Acids. S. 937.
Stanford. On the action of Earth on Organic Nitrogen. p. 938.

X. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome XXII. No. 3 bis 7.)

Gautier, A., Cazeneuve et Daremberg. Sur la matière dite *colloïde* des tissus en voie de dégénérescence. p. 100.
Lorin. Sur l'éthérification du glycol. 1re note. p. 104.
Friedel. Sur les composés $C^2 H^9 I Br$ isomériques. p. 106.
Dupré. Nouvel eudiomètre. p. 112.
Dupré. Uromètre et azomètre. p. 113.
Mallard. Action de l'acide sulfurique sur le plomb. p. 114.
Gautier, A. Sur un nouvel isomère de la saccharose. p. 145.
Muntz et Ramspacher. Dosage du tannin. p. 241.
Millot. Note sur les phosphates de sesquioxyde de fer et d'alumine. p. 242.
Riban. Sur l'isotérébenthène. p. 245.

Digitized by Google

Riban. De l'isotérébenthène au point de vue physique. p. 250.
Riban. Sur un polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène. p. 253.

XI. Comptes rendus.

(No. 4 bis 15.)

Becquerel, Edm. Action des rayons différemment réfrangibles sur l'iodure et le bromure d'argent; influence des matières colorantes. p. 185.
Noble et F.-A. Abel. Recherches sur les corps explosibles. Explosion de la poudre. p. 204, 294 et 360.
Gernez, D. Sur la production, dans le même milieu et à la même température, des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique. p. 219.
Guerout, Aug. De l'action de l'éther sur le bioxyde de cuivre, pour le transformer en protoxyde et en cuivre métallique. p. 221.
Riban, J. Sur l'isotérébenthène. p. 223.
Gautier, Arm. Sur un dédoublement de la fibrine du sang, d'où dérive une substance analogue à l'albumine ordinaire. p. 227.
Dusart, L. Sur la propriété antiputride de l'huile lourde de houille. p. 229.
Landrin, Ed. Nouveau procédé de fabrications de stucs ou plâtres dits alunés. p. 231.
Gréhant, N., et Modrzejewski, E. Sur la décomposition des matières albuminoïdes dans le vide. p. 234.
Riban, J. De l'isotérébenthène au point de vue physique. p. 314.
Reboul, E. Constitution du propylène bromé ordinaire. p. 317.
Pouchet, A. G. Action de l'acide nitrique sur la paraffine; produits divers qui en résultent. p. 320.
Feltz, V., et Ritter, R. De l'action du chloral sur le lang. p. 324.
Melsens. Sur les charbons décolorants et leur production artificielle. p. 375.
Schloesing, Th. Sur la constitution des argiles p. 376.
Müntz, A., et Ramspacher. Dosage du tannin. p. 380.
Lorin. Sur l'éthérification du glycol. p. 387.
Riban, J. Sur un polymère solide de l'essence de térébenthine, le tétratérébenthène. p. 389.
Béchamp, A. Sur les albumines du blanc d'oeuf, à propos d'une réclamation de Am. Gautier. p. 393.
Mène, Ch. Analyse des divers morceaux de viande de boeuf, vendus couramment à la halle de Paris, en 1873. p. 396 et 529.
Schloesing, Th. Sur la constitution des argiles; kaolins. p. 473.
Carnot, A. Sur quelques minéraux de bismuth de Meymac (Corrèze). (3e Note,) p. 477.
Henninger, A., et Le Bel, J. A. Sur quelques appareils à distillation fractionnée. p. 480.
Basarow, A. Sur les fluoxyborates. p. 483.
Garrigou, F. Nature et dosage des principes sulfurés dans les sources minérales. Source Bayen, de Luchon. p. 487.
Chevreul, E. Neuvième Note sur le guano. p. 493.
Jacquemin, E. De la combinaison directe de l'acide chromique avec la laine et la soie, et de ses applications à la teinture et à l'analyse des vins. p. 523.
Chevreul. Note à propos de la Communication de M. Jacquemin, sur la teinture par l'acide picrique. p. 525.
Grimaux, E. Sur les urédides de l'acide pyruvique et de ses dérivés bromés. p. 526.
Filhol, E. Note sur la nature du composé sulfuré qui minéralise les eaux thermales des Pyrénées. p. 610.
Filhol, E. Note sur la chlorophylle. p. 612.
Barbier, P. Action de la chaleur sur le phénylxylène. p. 660.
Tanret. Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral. p. 662.
Maumené, E. J. Sur le développement des vapeurs rouges pendant la cuisson des jus sucrés, en fabrique. p. 663.
Thenard, P. Note sur le sulfocarbonate de baryte. p. 673.

Digitized by Google

Fordos. De l'action des liquides alimentaires ou médicamenteux, sur les vases en étain contenant du plomb. p. 678.
Rosenstiehl, A. Recherches sur les matières colorantes de la garance. p. 680.
Garrigou, F. Nouvelles expériences sur la nature du principe sulfuré des eaux de Luchon. p. 683.
Rosenstiehl, A. Sur la synthèse de la purpurine et de quelques matières colorantes analogues. p. 764.
Filhol, E. Nouvelles observations au sujet de la composition chimique des eaux de Bagnères-de-Luchon. p. 768.
Lagrange, Pr. Méthode de dosage du cuivre par les liqueurs titrées. p. 770.
Lecoq de Boisbaudran. Note sur la sursaturation. p. 802.
Hardy, E. De l'action du brome sur quelques alcools. p. 806.
Engel, R. Note sur la production d'acide oxamique par l'oxydation du glycocolle. p. 808.
Barbier, Ph. Action de la chaleur sur le diphenylméthane et le phényltoluène, carbures isomères; sur les produits de réduction de la benzophénone. p. 810.

XII. Gazzetta chimica italiana.

(Fasc. VI, VII e VIII.)

Koerner, W. Studj sull' isomeria delle cosi dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio. p. 305.
Cannizzaro, S., e Amato, D. Azione dell'acido iodidrico sull'acido santonico. p. 446.
Cannizzaro, S., e Amato, D. Sulla metasantonina. p. 452.
Sestini, E. Determinazione quantitativa del gruppo atomico $C_2 H_3 O$ contenuto nei prodotti acetilsostituiti. d. 454.
Oglialoro, A. Azione del bromo sul cloral anidro. p. 457.
Oglialoro, A. Allilato di cloral. p. 463.
Guareschi, J. Transformazione della benzamide in aldeide ed alcool benzoico. p. 465.
Pollacci, E. Azione del solfo sul carbonato di calcio. p. 469.
Giannetti, C., ed Volta, A. Produzione dell'ozono a mezzo delle scariche elettroforiche. p. 471.
Selmi, F. Necessità di cercare il fosforo nelle urine nei casi di avvelenamento. p. 478.
Selmi, F. Nuovo studio sul latte. p. 482.
Mercadante, M. Sul comportamento dell' acido tannico nello strato coltivabile. p. 484.

XIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrg. 1874.

(No. 31—40.)

Thum. Zinkofen für die Verhüttung von Blende.
Janoyer. Die Erzeugung von Bessemerroheisen und seine Umwandlung in Stahl.
Hupfeld. Fortschritte der Roheisenerzeugung von der Pariser bis zur Wiener Weltausstellung. Reparatur des Dunbarhohofens.
Burkart. Ueber Raymond's Darstellung des Berg- und Hüttenbetriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges im Jahre 1872.
Hartmann, H. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.
Otto, B. Geologisch-Bergmännische Reisenotizen aus Russisch-Polen.
Burkart. Die Verunglückungen beim Bergbau in Grossbrittanien und in Preussen im Jahre 1872.
Köbrich. Das Seilbahnverfahren von Mathes und Platt und seine Anwendung bei Leopoldshall. Phosphorbronze.
Pirkhey. Ueber verschiedene in Italien übliche Processe der Schwefelgewinnung.
Pilz. Die k. k. Pribramer Blei- und Silberhütte in Böhmen.
Akerman. Ueber Regenerativ-Puddelöfen.
Ledebur. Dichter Roheisenguss.

Digitized by Google

Hilgenstock. Campagne des Hohofens No. 4. des Hörder Eisenwerkes. Betriebsverhältnisse des k. k. Steinkohlen-Bergbaues zu Häring in Tyrol in den Jahren 1870—1872.

Burkart. Zur Geschichte des Dynamits. Ueber die Entdeckung eines Wismuthlagers in Frankreich.

(No. 41—44.)

Kerpely, A. Ueber Siemens' Methode der Schmiedeisen- und Stahlerzeugung direct aus den Eisenerzen.

Hupfeld. Fortschritte der Roheisenerzeugung von der Pariser Weltausstellung bis zur Wiener Ausstellung. Production des Bergwerks-, Hütten- und Salinen-Betriebes in Bayern in den Jahren 1871, 1872 und 1873; zur Statistik des Bergbaues in Bayern.

Hausse, K. Uebertragung der Orientirung durch saigere Schächte. Neue Steinkohlenbergbaue in Chile. Verhandlungen des Bergmännischen Vereins in Freiberg (Stahldrahtseile, Posepny's Abhandlnng über die Blei- und Galmey-Erzlagerstätten von Raibl in Kärnthen).

Sturm, F. Separation von Fahlerzen aus schwerspathigen Zeugen beim Kogler Bergbau.

Grimm, J. Der Kupferbergbau bei Muttersdorf in Böhmen. Betrachtungen über die Anwendung des Eisenmangans zur Erzeugung von phosphorhaltigem Stahl.

Notizen. Ableben Elie de Beaumont's. Grubenunglück im Saarbrücker Bezirk. Eisen- und Kohlenwerke in Central-Indien. Russische Kohlengruben. Oesterreichs Kohlenproduction. Neuentdecktes Steinsalzlager in Russland. Métal fondu. Haswell, Studien über Bessemerstahl. Holley, Bessemerstahlwerke in Amerika. Robertson's Kaltwalzwerk. Vorlesungen an der Berliner Bergakademie. Heim, Gletschergarten in Luzern. Kutton's und George's rauchverzehrende Feuerung. Ueber die Erfindung des Phosphorstahles. Neue Stahlwerke in Seraing. Bode, Reinigung der Schwefelsäure von Arsen in Freiberg. Mallard, Wirkung der Schwefelsäure auf Blei. Reichardt, Brüchiges Platin. Vorster, chemische Functionen des Gloverthurmes. Beta, Herstellung von Torfcokes.

Besprechungen. Dictionaire technologique français-allemand-anglais, publié par C. Rumpf et O. Mothes. Wiesbaden, Kreidel. 1874.

Referate. Berg- und hüttenmännisches Jahrbuch der k. k. Bergakademie zu Lerren und Pribram u. s. w. von v. Hauer. Bd. 22 Heft 4.

Preis-Ausschreibung.

In der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin am 11. Mai d. J. wurde bereits mitgetheilt, dass der Verein deutscher Ultramarin-Fabrikanten einen Preis von **1000 Reichsmark** auf den 1. Januar 1876 für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die chemische Constitution der Ultramarinverbindungen, insbesondere über die Bindungsweise des Schwefels in denselben, ausgesetzt habe.

Der Unterzeichnete theilt nun weiter mit, dass die HH. Professoren A. W. Hofmann in Berlin; Aug. Kekulé in Bonn und Rud. Wagner in Würzburg sich bereit erklärt haben, die eingehenden Arbeiten als Preisrichter zu beurtheilen. Dieselben werden das Verfahren zur Beurtheilung unter sich vereinbaren und nach ihrem Ermessen entscheiden, ob und welcher Arbeit der Preis zuerkannt

Digitized by Google

werden soll. Die Auszahlung erfolgt alsdann durch den Vorsitzenden des Vereins deutscher Ultramarin-Fabrikanten.

Die Arbeiten können nach Belieben der Verfasser an einen der Herren Preisrichter mit Namen oder Chiffer versehen und zwar spätestens am letzten December 1875 eingereicht werden. Den Verfassern verbleibt das Recht zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten, ausserdem steht es aber auch dem Vereine der Ultramarin-Fabrikanten frei, die zur Preisbewerbung eingehenden Arbeiten, mit dem Namen der Verfasser versehen, auf seine Kosten als besondere Druckschrift herauszugeben.

Der Unterzeichnete ist zur Besorgung von Material zur Untersuchung, sowie zu jeder gewünscht werdenden Auskunft bereit.

Marienberg bei Bensheim, Grossh. Hessen, im Sept. 1874.

Der Vorsitzende des Vereins deutscher Ultramarin-Fabrikanten
Dr. Reinh. Hoffmann.

Berichtigungen:

No. 11. Seite 877, Zeile 4 v. u. (in der Anmerkung) lies: „Monaten“ statt: „Minuten.“

\- - 880, - 6 v. o. lies: „10 CC.“ statt: 100 CC.

\- - 881, - 12 muss der Satz folgendermaassen lauten: „Da dieser Körper (Wasserstoffhyperoxyd), der bekanntlich bei Berührung mit Hefe in Wasser und Sauerstoff zerfällt, vielleicht auch bei Reduction der Indigschwefelsäure mittelst Invertzucker auftritt u. s. w.“

No. 13. Seite 1113 lies: „$C_3H_4Br_2\begin{cases}C_2H_5O\\Cl\end{cases}$“ statt: „$C_3H_4Br\begin{cases}C_2H_5O\\Cl\end{cases}$“

No. 14. In der Abhandlung 888 lies stets: „Ranit“ statt: „Rauit“ und „Ran“ statt: „Rau.“

Nächste Sitzung: Montag, 9. November.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 9. November 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls macht der Präsident der Gesellschaft die schmerzliche Mittheilung von dem am 5. November erfolgten Tode ihres auswärtigen Mitgliedes und früheren Vorstandsmitgliedes Hrn. Friedr. Rochleder. Die Versammlung ehrt sein Andenken durch Erhebung von den Sitzen.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. C. Neubauer, Professor in Wiesbaden,

Dr. Friedr. C. G. Müller, Lehrer an der Realschule in Osnabrück,

Dr. A. Petermann, Director der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Gemblone, Belgien,

Dr. Feldmann in Bremen,

Gosslich in Greifswald.

Hr. Martius macht die Mittheilung, dass der Deutsche Patent-Schutz-Verein im Begriffe sei, einen Entwurf eines Patentgesetzes dem Reichstage zu unterbreiten und fordert die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft auf, durch zahlreichere Beitrittserklärungen an den Präsidenten dieses Vereins, Hrn. Dr. W. Siemens, Markgrafenstrasse No. 87, als sie bisher von dieser Seite aus erfolgt seien, den Einfluss des Patent-Schutz-Vereines zu stärken.

Der Präsident begrüsste darauf das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Reinh. Hofmann.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Emil Czyrniansky: Unorganische Chemie. Krakau 1874. (In polnischer Sprache.) Vom Verf.

Polytechnisches Notizblatt. No. 20, 21. (Vom Herausgeber Hrn. Böttger.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 174, Heft 2.

Chemisches Centralblatt. No. 42, 43, 44.

Deutsche Industriezeitung. No. 44, 45.

Digitized by Google

Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Berlin, Juni u. Juli.
Neues Repertorium für Pharmacie. Heft 8, 9.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 13.
Archives néerlandaises t. VIII, livrais 1, 2; *t. IX, livrais* 1, 2, 3.
Moniteur scientifique Quesneville. Novembre.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 39.
Revue scientifique. No. 17, 18, 19.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 8, 9.
Annali scientifici del R. Istituto tecnico d'Udine. Anno settimo. 1873.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 214. Heft 1.
Comptes rendus. No. 16, 17.

Mittheilungen.

423. v. Gorup-Besanez: Ueber das Vorkommen eines diastatischen und peptonbildenden Ferments in den Wickensamen.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem durch eine Reihe von Versuchen, die Hr. Hermann Will unter meiner Leitung anstellte [1]), das constante Auftreten von Leucin neben Asparagin in den Wickenkeimen, wenn der Keimprocess unter Abschluss des Sonnenlichtes vor sich ging, nachgewiesen war, und sich bei einer weiteren Versuchsreihe, bei welcher die Wicken in Gartenerde eingesät unter normalen Bedingungen der Keimung überlassen wurden, die Abwesenheit beider genannten Stoffe in den Keimen ergeben hatte, lag es um so näher, in diesen Derivaten der Eiweisskörper Produkte eines durch ein in den Wickensamen enthaltenes Ferment eingeleiteten Spaltungsprocesses zu vermuthen, als sie, wie ich constatirte, in den Samen selbst ebenfalls fehlen und für Umwandlung der Eiweisskörper während der Keimung schon der Umstand spricht, dass das in den Samen enthaltene Legumin in den Keimen völlig verschwunden ist. Die durch v. Wittich, Hüfner, Brücke u. A. nachgewiesene allgemeine Verbreitung diastatischer und peptonbildender Fermente im Thierreiche, sowie die zu ihrer vortheilhaften Gewinnung und Isolirung von v. Wittich eingeschlagenen Wege, konnten auch hier, wenn die Vermuthung eine richtige war, zum Ziele führen. Eine Anzahl nach dieser Richtung mit aller Vorsicht ausgeführter Versuche, bei denen sich Hr. Hermann Will zum Theile ebenfalls hülfreich erwies, ergaben nun in ganz unzweifelhafter Weise, dass in den Wickensamen ein durch Glycerin extrahirbares Ferment enthalten ist, welches sehr energisch Stärke in Traubenzucker und Eiweisskörper (Fibrin) in Peptone verwandelt. Bei seiner Isolirung nach der Hüfner'schen Methode [2])

[1]) Diese Ber. VII, No. 3 S. 146, No. 7 S. 569.
[2]) Journ. f. pract. Chem. N. F. V, 377 u. f.

Digitized by Google

zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, welche dieser Chemiker bei der Isolirung der Fermente aus Pankreas u. s. w. wahrgenommen hatte.

Die fein gestossenen Wickensamen wurden mit Alkohol von 96 pCt. übergossen, 48 Stunden lang stehen gelassen, sodann vom Alkohole abfiltrirt und bei gelinder Wärme getrocknet. Nachdem sie trocken geworden, wurden sie mit syrupdickem Glycerin tüchtig durchgearbeitet und das Glycerin 36—48 Stunden lang einwirken gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Glycerinauszug colirt, was sehr gut und rasch von Statten ging, der Rückstand gelinde ausgepresst, die erhaltenen Flüssigkeiten vereinigt, abermals colirt und nun die Lösungen tropfenweise in ein in hohen Cylindern befindliches Gemisch von 8 Thl. Alkohol und 1 Thl. Aether eingetragen. Jeder einfallende Tropfen bildete sofort einen Ring, welcher sich beim Passiren der Alkoholätherschicht allmählich trübte und in Gestalt eines flockigen Niederschlages zu Boden setzte. Der Niederschlag wurde 2—3 Tage unter Alkohol liegen gelassen, wobei er immer dichter und harziger wurde, sodann abfiltrirt und zur weiteren Reinigung, nachdem er mit Alkohol ausgewaschen war, abermals mit Glycerin behandelt. Der grösste Theil desselben löste sich; das nun in Glycerin Unlösliche zeigte alle Reactionen der Eiweisskörper. Aus der Glycerinlösung wurde das Ferment nun abermals nach dem oben beschriebenen Verfahren, wobei sich dieselben Erscheinungen zeigten, gefällt und in Gestalt eines schön weissen, körnigen Niederschlags erhalten, welcher sich auf dem Filter bald grau färbte und beim Trocknen sich in eine hornartige, durchscheinende Masse verwandelte. Das so erhaltene Ferment war stickstoff- und schwefelhaltig und hinterliess beim Verbrennen ziemlich viel Asche. Es löst sich in Glycerin und in Wasser.

Einige Tropfen der wässrigen oder der Glycerinlösung zu dünnem Stärkekleister gesetzt, verwandelten innerhalb 2—3 Stunden erhebliche Mengen von Stärke bei + 20 bis + 30° C. in Zucker. Der gebildete Zucker wurde nachgewiesen: 1) durch Fehling'sche Lösung, 2) durch alkalische Wismuthlösung, 3) durch die Gährungsprobe mit wohl ausgewaschener Bierhefe. Proben von Stärkekleister für sich, und mit etwas Glycerin versetzt, verhielten sich unter den gleichen Bedingungen völlig negativ.

Gut ausgewaschenes, schneeweisses Blutfibrin wurde nach der Grünhagen'schen Methode mit höchst verdünnter Salzsäure von 2 pr. m. Säuregehalt zu glasartiger Gallerte aufquellen gelassen und etwas davon mit der gleichen Salzsäure und ein paar Tropfen der Fermentlösung versetzt. Schon nach wenigen Minuten, und zwar bei gewöhnlicher Zimmertemperatur, verschwanden die Contouren der Fibrinflocken. Das Ganze wurde homogen und verwandelte sich in eine

Digitized by Google

schwach opalisirende Flüssigkeit. Nach 1—2 Stunden war der grösste Theil gelöst. Längere Einwirkung, ebenso eine Steigerung der Temperatur auf + 35 bis + 39° C. schienen ohne weitere Wirkung zu sein. Dass bei derartigen Peptonisirungsversuchen ein Theil der Eiweisskörper grössere Resistenz zeigt und nicht in Lösung geht, ist längst bekannt. Die filtrirten Lösungen gaben alle Reactionen der Peptone in vollkommener Schärfe. Die Lösungen wurden nicht gefällt durch verdünnte Mineralsäuren, Kupfersulfat und Eisenchlorid und blieben beim Kochen völlig klar, gefällt dagegen durch Quecksilberchlorid (nach der Neutralisation), durch Quecksilberoxyd- und -oxydulsalz, mit Ammoniak versetztes Bleiacetat, Silbernitrat und durch Gerbsäure; Blutlaugensalz rief in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur eine Trübung hervor. Mit Kupferoxyd und Kali gaben sie prachtvoll blaue Lösung. Mit dem Millon'schen Reagens gekocht, rothe Färbung, mit Salpetersäure gekocht, färbten sie sich gelb. Alkohol erzeugte nur in grossem Ueberschusse flockige Fällung. Aufgequollenes Fibrin mit 0.2procentiger Salzsäure allein behandelt, hatte sich nach mehrstündiger Einwirkung äusserlich wenig verändert und seine flokkige, halb opake Beschaffenheit nicht verloren.

Mit weiteren Versuchen zur Reindarstellung des Fermentes, welche jedoch nach meinen bisherigen Erfahrungen sehr viele Schwierigkeiten darbietet, bin ich gegenwärtig beschäftigt.

Erlangen, 29. October 1874.

---

424. W. Staedel: Reduction des Benzophenons.

(Eingegangen am 1. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Ph. Barbier beschreibt [1]) unter andern zum Theil höchst merkwürdigen Reactionen auch die Wirkung des Zinkstaubs auf Benzophenon in der Hitze. Er erhielt hierbei kein Diphenylmethan, sondern statt dessen einen flüssigen, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrenden, nach mehrmaliger Rectification über Natrium bei 269 bis 270° (corr.) siedenden Kohlenwasserstoff (91.96 und 91.98 pCt. C, 7.25 und 7.39 pCt. H). Derselbe liefert beim Erhitzen auf 500° kein Anthracen, wie es das reine Diphenylmethan thun soll, sondern nur etwas Toluol und eine zähe Flüssigkeit.

Ich habe hierzu nur zu bemerken, dass ich beim gelinden Erhitzen eines innigen Gemenges von gepulvertem Benzophenon (vorher gross und schön krystallisirt und vollständig rein) und Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre stets reichliche Mengen von Diphenylmethan erhielt [2]). Dasselbe erstarrte nach mehrmaliger Destillation in

[1]) Compt. rend. LXXIX, 810 (14. Heft, 5. October 1874).
[2]) Siehe meine vorläufige Mittheilung, diese Ber. VI, 189.

Digitized by Google

einer Kältemischung, und der durch Abpressen zwischen Fliesspapier von anhängenden kleinen Mengen flüssiger Beimengungen befreite Kohlenwasserstoff schmolz nach erneuter Destillation und Krystallisation bei 26°, sein Siedepunkt lag bei 263°, er hatte den angenehmen Geruch nach Orangen, der dem Diphenylmethan eigen ist, und lieferte bei der Oxydation Benzophenon. Ich schätze die Menge des Diphenylmethans, das bei dieser Reaction sich bildet, auf mehr als 90 pCt. der ganzen Ausbeute. Dass neben Diphenylmethan noch zwei andere Kohlenwasserstoffe, nämlich Tetraphenyläthylen und ein Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{22}$ entsteht, habe ich schon in der vorläufigen Mittheilung angegeben.

Es bleibt mir noch zu erwähnen, dass ich mit Diphenylmethan, nach Zincke's Reaction dargestellt, und mit solchem aus Benzophenon vergleichende Versuche angestellt habe, die deren Identität auf das Unzweifelhafteste erweisen. Von diesen Versuchen will ich nur erwähnen, dass ich aus nach beiden Methoden dargestellten Proben von Diphenylmethan die Diphenylmethandisulfosäure gebildet und aus deren Kaliumsalz durch Schmelzen mit Kalihydrat einen sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol und Aether prachtvoll krystallisirenden Körper erhalten habe, vermuthlich $(C_6H_4OH):CH_2$. Ich werde demnächst Gelegenheit nehmen, über diesen Körper zu berichten.

Tübingen, 29. October 1874.

---

425. L. Carius: Oxydation des Ammoniaks durch Ozon.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei Untersuchung des Verhaltens von Ozon gegen Wasser und Stickstoff [1]) fand ich, dass die bisher angenommenen Bildungsweisen von Untersalpetersäure, salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd aus jenen Körpern nicht statthaben. In Folge dieses negativen Resultates war das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes in der Natur ohne Erklärung. Da ich aber auch die bisher angenommene Bildung von salpetrigsaurem Ammonium durch Verdampfen von Wasser in Luft als nicht stattfindend nachgewiesen hatte [2]), so erschienen die thatsächlich erwiesenen Bildungsweisen von salpetriger und Salpetersäure wohl nicht ausreichend, um das Vorkommen derselben in der Natur zu erklären. Ich fand dann bei Untersuchung der Oxydation des Ammoniaks durch Ozon [3]), dass die Angabe von Baumert (Pogg.

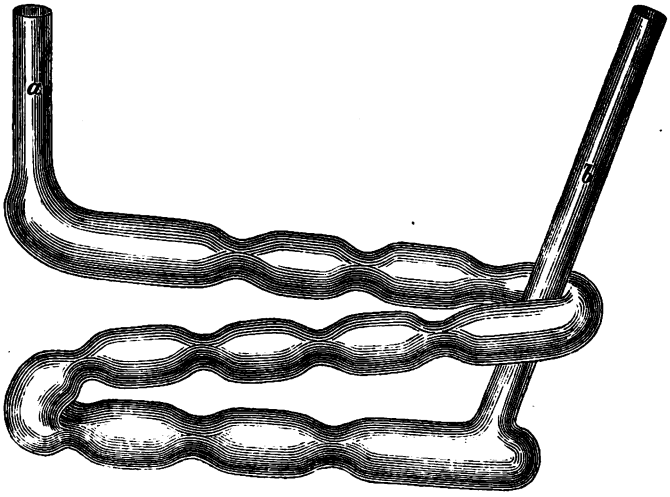
[1]) Liebig's Annalen Bd. 174, 1.
[2]) Liebig's Annalen Bd. 174, 41.
[3]) Liebig's Annalen Bd. 174, 49.

Digitized by Google

Ann. 89, 38), die beim Zusammentreffen der Gase auftretenden Nebel enthielten salpetersaures Ammonium, allerdings völlig richtig sei, dass aber auch salpetrigsaures Ammonium und Wasserstoffsuperoxyd bei der Reaction entstehen. Ich hielt für den wahrscheinlichsten Vorgang sogar, dass die Salpetersäure erst secundär entstehe, also nach den beiden Gleichungen:

$$(NH_3)_2 + (O_3)_4 = N(NH_4)O_2 + O_2H_2 + (O_2)_4$$
$$N(NH_4)O_2 + O_2H_2 = N(NH_4)O_3 + OH_2.$$

(Eine directe Bildung von Salpetersäure ist natürlich auch möglich.) In dieser Reaction liegt nun aber wahrscheinlich die hauptsächlichste Quelle des Vorkommens von salpetriger Säure und Salpetersäure in der Natur, und die einzige Ursache des Vorkommens von Wasserstoffsuperoxyd. Durch den genannten Zusammenhang stellt sich denn natürlich die Oxydation des Ammoniaks durch Ozon als eine der wichtigsten chemischen Erscheinungen der Natur dar, und aus diesem Grunde wünschte ich sehr, die Reaction so rasch und leicht ausführ-



bar zu machen, dass sie durch einen Vorlesungsversuch veranschaulicht werden könnte. Leider habe ich dieses Ziel noch nicht sonderlich erreicht, hoffe aber doch die Wiederholung des Versuches erleichtern zu können. Man kann drei Wege einschlagen:

1) In grosse Glascylinder, die durch Einströmen mit möglichst ozonreichem, elektrolytischem [1]) Sauerstoff gefüllt sind, wird etwas Am-

[1]) Zu allen Versuchen derart ist nur elektrolytisches Gas brauchbar; zu seiner Darstellung wendet man eine sehr kräftige Batterie, 12—16 grosse Bunsen'sche Elemente und die von mir beschriebene Zersetzungszelle (Liebig's Ann. 174, 7) mit der kupferhaltigen Füllung (ibid. S. 35) in Eis gekühlt an.

Digitized by Google

moniakflüssigkeit gebracht (auf 2—3 Liter Gas etwa 1 Cbc.), der Cylinder verschlossen und nach Verschwinden der dicken Nebel das Produkt durch Ausspülen mit wenig Wasser gewonnen. Die Reaction findet sehr energisch statt, und höchst wahrscheinlich in Folge davon ist salpetersaures Ammonium gewöhnlich allein leicht nachzuweisen, salpetrigsaures Ammonium und Wasserstoffsuperoxyd meist nur schwach und gemeinsam. Der Versuch ist die beste Form, um die Reaction zu zeigen, nicht aber deren Produkte.

2) Man leitet möglichst reichhaltiges elektrolytisches Gas in sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit (0.03 NH_3 : 50 Wasser). Leider ist dieser Versuch ungemein zeitraubend und kostbar, da eine Batterie von 12—16 Bunsen'schen Elementen 20—30 Stunden thätig sein muss, um die Oxydation soweit zu führen, wie sie am zweckmässigsten ist, nämlich bis die Flüssigkeit noch sehr schwach alkalisch reagirt. Da der Grund dieser langen Dauer zum Theil in dem grossen Verlust an Ozon beruht, welches in Menge unabsorbirt entweicht, so habe ich früher enge Cylinder mit noch engerem langen Halse als Absorptionsgefässe verwandt und dieselben in Eis abgekühlt. Noch besser habe ich später den Zweck erreicht durch Anwendung eigenthümlicher Absorptionsröhren, die ich um so mehr hier beschreiben will, weil mit Hülfe derselben verhältnissmässig sehr rasch eine Absorption eines wenig absorbirbaren oder mit viel anderem Gase gemengten Gases herzustellen ist. Ein $0^m.6$ langes und $0^m.015$ weites, nicht zu dickwandiges Rohr ist vielfach zur Weite von $0^m.005$ verengt, an das zugeschmolzene untere Ende schwach geneigt eine $0^m.005$ weite Röhre angelöthet, und das Hauptrohr zum Zweck bequemer Abkühlung spiralig (möglichst gleichmässig) gebogen; beistehende Figur zeigt das Rohr, dessen oberes verengtes Ende *a* beim Versuche unvollkommen verschlossen wird. Man steckt das Gasleitungsrohr in das schwach geneigte Rohr *b* bis auf den Boden, wobei ein weiterer Verschluss überflüssig ist. Die Gasblasen durchstreichen langsam die mit Flüssigkeit gefüllten zahlreichen Abschnitte, und die Absorption wird dadurch so beschleunigt, dass man z. B. unter Anwendung des genannten elektrolytischen Entwicklungsapparates in 20 Minuten 50 CC. eines Ozonwassers von 0.3—0.5 Vol. pCt. Gehalt darstellen kann, wozu sonst mehr als 1½ Stunden erfordert werden.

Diese Form des Versuches ist die beste, um die Bildung von salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen; ich habe bisher noch keinen Versuch durchgeführt, bei dem dies nicht gelungen wäre. Leider habe ich aber gefunden, dass die Menge der beiden Körper auch bei sorgfältigem Verfahren schwankt, so dass ich sowohl recht intensive, als auch sehr schwache Reactionen erhielt. Der Grund hiervon liegt offenbar in der Möglichkeit des Stattfindens so vieler Reactionen neben einander, wobei das Beständigbleiben der ge-

Digitized by Google

suchten beiden Körper an enge Bedingungen geknüpft ist. Da Ozon salpetrige Säure rasch oxydirt und Wasserstoffsuperoxyd schnell zersetzt, so wird durch das Ozon selbst wieder eine Verminderung derselben bewirkt werden können. Letzteres muss aber besonders geschehen, wenn kein oder zu wenig Ammoniak mehr vorhanden ist, wo denn auch noch die Einwirkung der freien salpetrigen Säure auf Wasserstoffsuperoxyd beide rasch vermindert. In der That habe ich mich mehrfach überzeugt, dass, sobald der Flüssigkeit bis zur schwach sauren Reaction Ozon zugeleitet war, sie dann nur noch Salpetersäure enthielt.

3) Seit ich mit Hülfe des oben beschriebenen Absorptionsrohres so leicht ein reichhaltiges Ozonwasser darstellte, habe ich mich überzeugt, dass man letzteres zur Nachweisung der Bildung von salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd benutzen kann. Versetzt man Ozonwasser mit Ammoniak, so wird, wie es scheint fast sofort, das Ozon verändert; man erhält auf nachträglichen Zusatz von Säure eine ganz geruchlose Flüssigkeit, welche auch mit Jodkalium und Stärke entweder keine oder nur sehr schwache Bläuung liefert. Die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit enthält salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd, allerdings, wie zu erwarten, in sehr kleinen Mengen; zur Nachweisung beider nebeneinander muss erst Jodkalium und Stärke, darauf verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden. War das Ozonwasser nicht zu verdünnt, so tritt sofort eine schwache Färbung ein, die nach 10 Minuten etwa (im ganz gefüllten, gut verschlossenen Gefässe) intensiv blau wird. Die directe Nachweisung des Wasserstoffsuperoxydes ist mir mehrfach nicht (nur einmal unvollkommen) gelungen; verzichtet man auf letztere, so eignet sich der Versuch vortrefflich, um rasch die Entstehung beider Körper neben einander zu zeigen. Man stellt am besten unmittelbar vor dem Versuch mit Hülfe des beschriebenen, in Eis gekühlten Absorptionsrohres concentrirtes Ozonwasser dar (1—2stündiges Einleiten genügt). Soll der Versuch gemacht werden, so giesst man sofort nach Unterbrechung des Gasstromes das Ozonwasser in einen Cylinder, der schon eine sehr kleine Menge Ammoniakflüssigkeit enthält. Die Prüfung kann dann sofort wie angeführt geschehen.

Die Nachweisung von salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd ist bekanntlich leicht und scharf möglich, wenn sie getrennt in Lösung sind. Sind die Körper aber gemengt, so ist die sichere Erkennung oft sehr schwer und stets von den relativen Mengen derselben abhängig, da dieselben in saurer Lösung sich so rasch zu Salpetersäure und Wasser umsetzen. Um Wasserstoffsuperoxyd direct nachzuweisen, habe ich daher versucht, die salpetrige Säure zum Theil in anderer Weise zu entfernen. Zu dem Zweck habe ich früher die

Digitized by Google

Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Schwefelsäure im schmalen Becherglase rasch etwa 10 Minuten lang im Wasserbade erhitzt und so recht gute, aber auch recht ungünstige Resultate erhalten. — Ein besseres Resultat hat mir ein anderer Weg gegeben, der sich darauf stützt, dass Chromsäure in saurer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd zwar sehr rasch in Ueberchromsäure verwandelt, letztere aber durch salpetrige Säure ebenso rasch wieder zu Chromsäure und auch diese davon langsam zu Chromoxydsalz reducirt wird. Die letzte Reduction dauert bei kleinen Mengen oft viele Stunden; trotzdem kann aber eine hinreichende Menge Wasserstoffsuperoxyd unverändert bleiben, um sehr schön erkannt zu werden, was nicht gelingt, so lange die salpetrige Säure noch vorhanden ist. Erhält man in einer gemischten Lösung durch chromsaures Kalium, Schwefelsäure und Aether sogleich eine deutliche Bläuung des letztern, so wird dadurch (soweit ich ohne eigentlich quantitativen Versuch fand) ein Vorherrschen des Wasserstoffsuperoxydes angedeutet. Zur Anstellung der Prüfung setzt man Aether, chromsaures Kalium und Schwefelsäure zu und schüttelt kurz; ist überschüssiges chromsaures Salz angewandt, so entsteht höchstens eine schwache Reaction, meist gar keine; man setzt daher zuerst nur bis zur eben wahrnehmbaren Gelbfärbung davon zu; auch jetzt entsteht nur selten eine stärkere Bläuung des Aethers, lässt man aber die Flüssigkeit ruhig stehen bis zur Entfärbung, und setzt wieder eine Spur chromsaures Kalium zu, so erhält man nun entweder schon die Reaction, oder man muss nochmals bis zur Entfärbung der wässrigen Flüssigkeit stehen lassen und so fort.

Bis es gelingt, zur Veranschaulichung der Bildung von salpetrigsaurem Ammonium und Wasserstoffsuperoxyd ein besseres Verfahren zu finden, möchte es sich am meisten empfehlen, die oben unter 1. und 3. genannten Versuche neben einander anzustellen.

426. J. Piccard: Erklärung und Ergänzung.

(Eingegangen am 2. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Auf die vollkommen berechtigte Reclamation des Hrn. Hlasiwetz im letzten Hefte dieser Berichte, kann ich zur Entschuldigung meiner literarischen Unachtsamkeit nur den mildernden Umstand anführen, dass von seiner Notiz über Phloroglucinanhydrid, welche 1865 veröffentlicht wurde, im Gmelin'schen Handbuch, dessen Sachregister das Druckjahr 1870 trägt, nirgends Erwähnung gethan wird. Damit soll jedoch nicht im Geringsten auf dieses Werk die Schuld derer abgewälzt werden, welche sich desselben zu einseitig bedienen.

Digitized by Google

Die Ergänzung, zu welcher ich diese zufällige Veranlassung benutze, bezieht sich auf das ätherische Pappelöl. Ich hatte (diese Berichte VI, 890 die Zusammensetzung C = 87.57, H = 12.21, Siedepunkt 260°, specifisches Gewicht 0.9002 gefunden, und auf Grund dieser und anderer Eigenschaften, dasselbe als ein höheres Polymer des Terpentinöles von der Formel 12 ($C_5 H_8$) erklärt. Hr. Hagenbuch hat seither in meinem Laboratorium Gelegenheit gehabt, die Dampfdichte des Körpers nach der Dumas'schen Methode zu bestimmen. Gefunden: 8.94. Da die Dampfdichte des gewöhnlichen Terpentinöls 4.69 beträgt, haben wir es hier offenbar mit einem Diterpen von der Formel $C_{20} H_{32}$ zu thun.

Am Wild'schen Polaristrobometer zeigte das Pappelöl bei gewöhnlicher Temperatur eine Rechtsdrehung von 19° auf den Meter.

Basel, 30. October 1874.

---

427. Karl Heumann: Ueber die Verschlechterung der Farbe des Zinnobers, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing.

(Eingegangen am 6. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Karmarsch Untersuchungen veröffentlicht [1]), welche den Zweck hatten, die mehrfach in der Technik beobachtete Thatsche aufzuklären, dass beim Drucken mit Zinnober unter Verwendung von Kupferplatten meist braune oder schwärzliche Abdrücke erhalten werden. Auch in der Spielkartenfabrikation hat man die Erfahrung gemacht, dass Schablonen von Messingblech zum Malen der Steine oder Augen die Schönheit der Farbe sehr beeinträchtigen; das Roth wird nämlich durch den Einfluss des Messings zuerst bräunlich, dann aber — und zwar sehr bald — dunkelbraun und gänzlich unbrauchbar.

Karmarsch erkannte sofort, dass diese Farbenänderung auf der Bildung von Schwefelkupfer beruhen müsse, vermuthete aber, der zur Bildung desselben nöthige Schwefel stamme von Verunreinigungen des Zinnobers her: „da eine Zersetzung des letzteren unter den hier vorhandenen Umständen (bei gewöhnlicher Temperatur) überhaupt höchst unwahrscheinlich ist, und die chemischen Handbücher in der That keine entsprechend auszulegenden Andeutungen enthalten".

Nachdem ich nun vor Kurzem nachgewiesen habe [2]), dass diese damals noch für höchst unwahrscheinlich gehaltene Zersetzung des Zinnobers in der That stattfindet, schien mir Karmarsch's

[1]) Dingler's Polyt. Journ. CXXXVI, S. 153.
[2]) Annal. Chem. Pharm., Bd. 173, S. 21 u. diese Ber. VII, S. 753.

Digitized by Google

Vorschlag den Zinnober vor der Benutzung mit einer Lösung von gereinigter Pottasche auszukochen ziemlich nutzlos, und ich wiederholte daher die von ihm angestellten Versuche.

Zu meiner Verfügung stand ein sehr reiner und von metallischem Quecksilber vollkommen freier Zinnober, welcher mit Pottaschelösung gekocht, diese ganz farblos liess und überhaupt keine nachweisbaren Spuren von Schwefel an dieselbe abgab; trotzdem wurde ein blankes Kupfer- oder Messingblech alsbald mit einer Schicht schwarzen Schwefelkupfers überzogen, wenn ich den dreimal mit frischer Lauge ausgekochten und gewaschenen Zinnober mit einem Korkstopfen auf jene Metallstreifen aufstrich. Ganz trockner Zinnober erfordert einen etwas stärkeren Druck, ist er aber mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, so genügt schon ein Aufstreichen mit dem Finger, um das Kupferblech zu schwärzen. Bei stärkerem Reiben mit dem Kork löst sich sofort ein Theil des Ueberzugs vom Metall los, vermischt sich mit dem übrigen Zinnober und ertheilt ihm eine fast schwarze Farbe, während das Kupfer an der mit dem Zinnober in Berührung gewesenen Stelle stark amalgamirt erscheint. Ja man kann sogar mit einem festen Stück sublimirten Zinnobers auf Kupfer- oder Messingblech Schriftzüge ziehen, welche nach dem Abspülen mit etwas Salzsäure in Silberfarbe sichtbar werden.

Die durch diese Versuche constatirte leichte Zersetzbarkeit des Zinnobers ist durch Kochen mit Pottaschelösung natürlich nicht zu beseitigen. Karmarsch giebt jedoch an, dass es auf zweierlei Art möglich sei, den käuflichen Zinnober von jenen Schwefelverbindungen zu befreien, welche allein die Bildung des Schwefelkupfers bewirkten: nämlich ausser durch Auskochen mit Pottaschelösung auch dadurch, dass man in den mit Wasser zu einem Brei angerührten Zinnober Kupferstückchen bringt, welche jenen Schwefel völlig binden und dem Zinnober somit die Eigenschaft nehmen sollen, noch ferner Kupfer zu schwärzen.

Dieses Resultat lässt sich nur dadurch erklären, dass zu den betreffenden Versuchen Zinnobersorten verwendet worden waren, die wirklich ausziehbaren Schwefel enthielten, durch welchen das Kupfer verändert wurde, während der Zinnober sich mit letzterem in keinen so innigen Contact befand, um selbst zersetzt zu werden.

Ich habe dem Beispiel Karmarsch's folgend eine blanke Kupfermünze einige Zeit in einen aus Wasser und Zinnober bestehenden Brei gelegt und gefunden, dass nach dem Abspülen das Metall fast unverändert geblieben war; nur diejenigen Stellen desselben, welche zufällig von dem Glasstab bestrichen worden waren, der zum Aufrühren des Niederschlags gedient hatte, waren schwarz gefärbt. Wo ich nur irgend durch Anstossen des Kupferstücks an die Gefässwände unterhalb des Farbbreies eine etwas innigere Berührung des

Digitized by Google

Metalls mit dem Zinnober bewirkte, zeigte sich sofort Schwärzung und Amalgamirung des Kupfers!

Die Resultate jener von Karmarsch angestellten Versuche sind demnach nur dadurch möglich gewesen, dass die Kupferstücke in dem Farbbrei völlig ruhig gelegen haben und so nur im Stande waren freien oder gelösten Schwefel aufzunehmen.

Da nun beim Drucken mit Zinnober oder beim Hindurchwalzen und -bürsten desselben durch Schablonen gewiss an manchen Stellen wenigstens, die zur Zerlegung jener Farbe nöthige innige Berührung mit dem Metall eintritt, so wird die Verschlechterung des Farbtones durch Auskochen des Zinnobers mit Pottaschelösung wohl nicht verhindert werden können, wenn auch bei Anwendung dieses Mittels jener Nachtheil vielleicht nicht so augenfällig ist; im Uebrigen wird mit Oel dünn angeriebener Zinnober auch viel weniger stark angegriffen, wie die trockne oder nasse Farbe. Ich füge noch bei, dass Eisen den Zinnober nur bei höherer Temperatur zersetzt und deshalb beliebig damit gerieben werden kann, ohne seine Nuance zu beeinträchtigen. Zink zerlegt den Zinnober beim Aufreiben desselben mit Wasser nur wenig, und da das entstandene Schwefelzink weiss ist, so macht sich eine Aenderung der rothen Farbe kaum bemerkbar.

Karmarsch erwähnt in einer Anmerkung seiner mehrfach citirten Abhandlung, dass das Auskochen mit Pottaschelösung nicht bei allen Zinnobersorten zu empfehlen sei; eine von ihm benutzte wurde nämlich durch diese Behandlung stark gebräunt; andere Sorten veränderten dagegen ihre Farbe nicht. Dies erinnert mich an eine Probe auf nassem Wege dargestellten Zinnobers, welcher durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure von beigemengtem metallischem Quecksilber befreit werden sollte, dabei aber eine etwas helle Farbe angenommen hatte und mit Aetz- oder kohlensauren Alkalien oder Ammoniak zusammengebracht, alsbald tief schwarz wurde. Wie ich mich später überzeugt habe, entstand in Folge der Einwirkung des gebildeten Quecksilberoxydnitrats auf einen Theil des Zinnobers die weisse Verbindung ($2\,HgS + Hg(NO_3)_2$), welche die rothe Farbe ein wenig heller machte, mit Alkalien zersetzt aber ein schwarzes Gemenge von Quecksilberoxyd mit Quecksilbersulfid lieferte, dessen Farbe das Roth des übrigen Zinnobers bedeutend verdeckte.

Vielleicht war der von Karmarsch benutzte Zinnober ebenfalls durch Salpetersäure von einem überflüssigen Quecksilbergehalt befreit worden und enthielt daher wahrscheinlich geringe Mengen jener weissen Verbindung, welche durch die Pottaschelösung geschwärzt wurde, und so das Dunklerwerden der ganzen Farbe verursachte.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums, October 1874.

Digitized by Google

428. F. Beilstein und Ap. Kurbatow: Ueber gechlortes Phenylsenföl und dessen Derivate.

(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem wir den Zusammenhang gechlorter Aniline, Phenole und Benzole festgestellt hatten (s. unsere letzte Mittheilung), erschien es uns wünschenswerth, diese Körper auch mit den Substitutionskörpern der Benzoësäure zu verknüpfen. Die schöne Reaction Weith's — Ueberführung der Senföle in Säurenitrile — konnte hierzu die Hand bieten. Aus den drei Chloranilinen müssten die drei bekannten Chlorbenzoësäuren entstehen. Wir haben unsere Versuche mit gewöhnlichem festen Chloranilin, also in der Para-Reihe begonnen.

Die uns beschäftigenden Körper sind zum Theil schon von Losanitsch beschrieben worden. [1])

Di-p-chlorphenyl-Sulfoharnstoff $CS(N.C_6H_4Cl.H)_2$ erhielten wir in bekannter Weise aus p-Chloranilin (durch Reduction von festem $C_6H_4ClNO_2$ bereitet), CS_2 und Alkohol. Glänzende, weisse Nadeln. Schmelzpunkt 168° (166° Losanitch).

p-Chlorphenyl-Senföl $CSNC_6H_4Cl$ kann nicht mit Vortheil aus dem Sulfoharnstoff und P_2O_5 dargestellt werden. Die Ausbeute ist zu gering. Man verfährt am besten nach dem Hofmann'schen Verfahren, wie es auch Losanitsch gethan hat, d. h. man trägt Jod in die siedende alkoholische Lösung des Sulfoharnstoffs ein. Aber auch so ist die Ausbeute eine geringe und bleibt weit hinter der Theorie zurück. Wir haben uns überzeugt, dass ausser der Hofmann'schen Reaction:

1) $2CS(N.C_6H_4Cl.H)_2 + J_2 = CSNC_6H_4Cl + C_{19}H_{14}Cl_3N_3 + 2HJ + S$

noch folgende zwei zugleich verlaufen:

2) $CS(N.C_6H_4Cl.H)_2 + H_2O + J_2 = CO(N.C_6H_4Cl.H)_2 + 2HJ + S$ und

3) $CS.NC_6H_4Cl + C_2H_6O = CS\begin{matrix}O.C_2H_5\\N.C_6H_4Cl.H\end{matrix}$ Chlorphenyl-Sulfourethan.

Die zweite Gleichung — Austausch des Schwefels gegen Sauerstoff im Sulfoharnstoff — ist durch die Gegenwart des Wassers bedingt und wird sich wohl durch Anwendung absoluten Alkohols ganz beseitigen lassen. Die dritte Reaction — Addition von Alkohol an das Senföl — giebt wenigstens ein leicht auf Senföl zu verarbeitendes Produkt. Ausserdem entsteht aber in grosser Menge Jodwasserstoff-p-Chloranilin, das schliessliche Zersetzungsprodukt des Sulfo-

[1]) Diese Berichte V, S. 156.

Digitized by Google

harnstoffes, wahrscheinlich hervorgerufen durch die freiwerdende Jodwasserstoffsäure.

Trägt man die theoretische Menge Jod in die siedende alkoholische Lösung des Di-p-chlorphenyl-Sulfoharnstoffs ein, so wird die Flüssigkeit zuletzt entfärbt, und durch Destillation mit Wasser lässt sich das Senföl abtreiben. Es enthält etwas Sulfoharnstoff beigemengt, von dem man es durch kalten CS_2 trennt. Das Senföl löst sich allein im CS_2; man verdunstet und krystallisirt aus Alkohol um. Das in dem Wasser des Destillats gelöste Senföl entzieht man demselben durch Ausschütteln mit Aether.

p-Chlorphenyl-Senföl bildet lange, glänzende Nadeln, die bei 45—47° schmelzen (40° Losanitsch).

Der Retortenrückstand besteht aus einer Harzmasse, von welcher man die (erkaltete) wässerige Flüssigkeit abgiesst. Letztere enthält nur jodwasserstoffsaures p-Chloranilin gelöst. Die Harzmasse kocht man so lange mit Natronlauge aus, als noch durch Salzsäure ein Niederschlag darin entsteht. Man fällt die alkalische Lösung mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroin um. So erhält man das p-Chlorphenyl-Sulfourethan in Nadeln, die bei 102.5 schmelzen. Es bildet sich auch direct, wenn man p-Chlorphenylsenföl und absoluten Alkohol auf 140° erhitzt. Auf diese Weise sind die Sulfourethane von Hofmann zuerst erhalten worden. In unserem Falle wirkte der *status nascendi* des Senföls fördend auf die Bildung des Sulfourethans ein. Mit P_2O_5 destillirt, giebt es wieder Senföl. Losanitsch hat diesen Körper bereits beobachtet, ihn aber für das chlorirte Triphenyl-Guanidin gehalten, indem er die 15 pCt. Schwefel darin übersah. Uebrigens war auch *a priori* einzusehen, dass ein Guanidin nicht saure, sondern basische Eigenschaften haben muss.

Die in Natronlauge unlösliche Harzmasse zieht man mit Alkohol aus, und es bleibt ein Gemenge von Schwefel und Di-p-chlorphenylharnstoff zurück. Durch CS_2 entfernt man den Schwefel, den Rückstand krystallisirt man aus Eisessig um. So erhält man den Harnstoff $CO(N.C_6H_4Cl.H)_2$ in langen Nadeln, die in Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. In Vitriolöl löst sich der Harnstoff unzersetzt und wird durch Wasser daraus gefällt. Beim Erhitzen bis auf 270° verflüchtigt er sich unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen.

Das alkoholische Filtrat vom Harnstoff verdunstet man und übergiesst den Rückstand mit Aether. Es fällt dadurch das jodwasserstoffsaure Salz des chlorphenylirten Guanidins als weisses Pulver nieder. Das ätherische Filtrat verdunstet man und übergiesst den Rückstand mit CS_2. Die filtrirte CS_2-Lösung scheidet beim Stehen schöne Krystalle des freien Guanidins aus.

Tri-p-chlorphenyl-Guanidin $C_{19}H_{14}Cl_3N_3$ krystallisirt

Digitized by Google

(aus CS_2) in feinen Nadeln oder langen Spiessen. Es ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in H_2O unlöslich. Mit CS_2 auf 230° erhitzt, zerfällt es in das Senföl und den Sulfoharnstoff

$$C_{19}H_{14}Cl_3N_3 + CS_2 = CSN.C_6H_4Cl + CS(N.C_6H_4Cl.H)_2.$$

Seine Salze sind in H_2O nur äusserst wenig löslich. Das HJ-Salz $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HJ$ krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die bei 255° unter Zersetzung schmelzen. In CS_2, $CHCl_3$, Ligroin und Aether ist es sehr wenig löslich. — Das HCl-Salz $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HCl$ fällt in Nadeln nieder, wenn man eine alkoholische Lösung des Guanidins mit HCl versetzt. In CS_2, H_2O und Ligroin fast unlöslich. — Das H_2SO_4-Salz $(C_{19}H_{14}Cl_3N_3)_2, H_2SO_4$, wie das HCl-Salz bereitet, fällt amorph nieder. Aus Eisessig krystallisirt es in Nadeln. In H_2O, CS_2, Benzin und Ligroin ist es unlöslich.

p-Chlorphenyl-Senföl zersetzt sich beim Erhitzen mit Kupferpulver unter Bildung eines Nitrils, das mit Kali gekocht und mit HCl gefällt, eine Säure liefert, welche alle Eigenschaften der p-Chlorbenzoësäure besitzt. Die geringe Löslichkeit in Wasser und der hohe Schmelzpunkt (230°) unterscheiden diese Säure hinlänglich von ihren Isomeren. Leider konnten wir nur eine so geringe Menge der Säure isoliren, dass wir ihre Eigenschaften zu constatiren, nicht aber eine Analyse auszuführen vermochten. Die Reactionen lassen keinen Zweifel über die Natur der erhaltenen Säure, zumal wenn man erwägt, dass bereits andere Uebergänge in der Para-Reihe nachgewiesen sind. Bei den gechlorten Anilinen scheint die Weith'sche Reaction nur sehr schwierig vor sich zu gehen.

---

429. Ad. Dupré: Ueber den alkaloidartigen Körper im Organismus.

(Eingegangen am 9. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezüglich der Mittheilungen der HH. H. Selmi, Rörsch & Fassbender, und W. Schwanert, d. Ber. Bd. VI, S. 142 und Bd. VII, SS. 1064, 1332, erlaube ich mir zu bemerken, dass Hr. Bence Jones und Schreiber dieses schon im Jahre 1866 die Existenz eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen, Geweben und Flüssigkeiten des menschlichen und thierischen Körpers nachgewiesen haben. *Proc. Royal Soc.* vol. 15, p. 73; Jahresber. 1866, 753; Zeitschr. f. Chem. 1866, 348.

Der fragliche Körper wurde mittelst sehr verdünnter Schwefelsäure aus den betreffenden Theilen ausgezogen und liess sich dann aus der alkalisch gemachten Lösung, nicht aber aus der sauren, mit Aether ausschütteln. Seine schwach saure Lösung wurde durch Jod, Jodquecksilberkalium, Phosphormolybdänsäure, Goldchlorid, Platinchlorid u. s. w. gefällt. Die diesen Körper am besten charakterisirende Eigen-

Digitized by Google

schaft ist aber die blaue Fluorescenzerscheinung, welche seine Lösungen zeigen, besonders die schwefelsaure Lösung, ähnlich der einer Lösung von schwefelsaurem Chinin. Wir bezeichneten diesen Körper als animalisches Chinoïdin.

Es ist uns damals nicht gelungen, wägbare Mengen reiner Substanz darzustellen. Um aber einigen Anhalt zu geben, will ich hier bemerken, dass wir aus 3 Pfd. Schafsleber 3 Grm. einer Lösung erhielten, in welcher, nach schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure, die Intensität der Fluorescenz etwa der einer gleich stark angesäuerten Lösung von 0.2 Grm. schwefelsaurem Chinin per Liter gleich kam. Dieselbe Lösung gab deutliche Niederschläge mit den oben angeführten Reagentien.

Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass ich ebenfalls der Meinung bin, dass die normale Gegenwart eines alkaloidartigen Körpers in allen Organen u. s. w. des menschlichen Körpers, bei gerichtlich chemischen Untersuchungen auf Alkaloide zur grössten Vorsicht mahnt.

Westminster Hospital. London, 5. Nov. 1874.

---

430. M. Grodzki und G. Kraemer: Mittheilungen über rohen und reinen Holzgeist.

(Vorgetragen von G. Kraemer in der Sitzung vom 26. October 1874.)

Der rohe Holzgeist ist schon häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die sich jedoch in den meisten Fällen auf die niedrig siedenden Componenten desselben erstreckten. Von den drei, als wesentliche Bestandtheile des Holzgeistes erkannten Körpern:

Aceton,
Methylacetat,
Methylalkohol

sind Aceton und Methylacetat indirecte Produkte. Das Aceton entstammt der Essigsäure, das Methylacetat der Einwirkung der Essigsäure anf den Methylalkohol beim Aufarbeiten des rohen Holzessigs. Aus diesem Grunde erklärt sich, dass die Mengenverhältnisse der drei genannten Körper so ausserordentlich wechseln. Schnelleres oder langsameres Verkohlen des Holzes, mehr oder minder hohe Temperatur der Leitungsröhren nach der Kühlschlange werden den Gehalt an Aceton in dem Holzgeist erheblich beeinflussen. Wir haben Schwankungen von 20 pCt. und mehr constatirt. Begreiflicherweise hat man in dem rohen Holzgeist noch Zersetzungs- resp. Condensationsprodukte des Acetons zu erwarten. Voelkel[1]) hat schon unter dem Namen Xylitnaphta und Xylitöl Körper beschrieben, die als nichts anderes

[1]) Voelkel, Ann. Chem. Pharm. 80, S. 30.

Digitized by Google

als Mesityloxyd und Phoron in unreinem Zustande anzusehen sind. Beim Aufarbeiten dieser Nachprodukte des Holzgeistes erhält man von diesen Körpern nicht unbedeutende Mengen, die wir gern zu einem eingehenderen Studium zur Verfügung stellen würden.

Ein Körper, der einen constanten Bestandtheil des rohen Holzgeistes ausmacht, scheint bis jetzt der Aufmerksamkeit aller Forscher, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, entgangen zu sein. Behandelt man die bei 80—100° siedenden Antheile eines Holzgeistes mit Jod und Phosphor, so erkennt man leicht, dass sich in derselben Körper alkoholischer Natur befinden. Sobald man eine solche Fraction sorgfältig trocknet durch wiederholtes Abdestilliren über frisch geglühte Pottasche, gelingt es auch, den fraglichen Alkohol, der sich durch seinen penetranten Geruch sogleich verräth, als solchen abzuscheiden. Dieser Alkohol ist nichts anderes als Allylalkohol mit allen seinen von Tollens[1]) beschriebenen Eigenschaften. Wir haben das Chlorid, das Jodid und das Senföl daraus dargestellt, deren Siedepunkte durchaus für die Identität mit den schon bekannten Verbindungen sprechen. Ein von dem natürlichen Senföl etwas abweichender Geruch, verbunden mit einer weit heftigeren Einwirkung der Schwefelsäure auf das künstliche Senföl, können uns zunächst nur bestimmen, in demselben noch geringe Verunreinigungen anzunehmen, umsomehr als auch das aus dem Senföl dargestellte Thiosinnamin keine hervorragenden Unterschiede erkennen lässt; der Schmelzpunkt desselben wurde bei 70—72° gefunden.

Das Vorkommen des Allylalkohols im Holzgeist ist insofern eine interessante Thatsache als sich wohl kaum eine andere Abstammung desselben annehmen lässt, als die von dem Aceton. Wir würden dann wieder vor einer der Umlagerungen im Molekül stehen, wie sie die letzten Jahre uns schon häufiger kennen gelehrt haben[2]).

Die Menge des in dem Holzgeist enthaltenen Allylalkohols ist gegenüber der der übrigen Componenten sehr gering.

---

[1]) Voelkel, Ann. Chem. Pharm. 80, S. 30.

[2]) Zu der Zeit, wo von unserer Seite die Natur der hochsiedenden Produkte des Holzgeistes so gut wie festgestellt war, hatte G. Kraemer Gelegenheit, im mündlichen Gespräch mit Hrn. G. Krell, der als technisch chemischer Leiter der Harzer Werke zu Rübeland und Zorge ein weites Feld für solche Studien hat, unsere Beobachtung mitzutheilen. Es zeigte sich sehr bald, dass Hr. Krell, der sich dabei der Mitarbeiterschaft des Hrn. Dr. Aronheim zu erfreuen gehabt hatte, nicht allein schon zu ähnlichen Resultaten gelangt war, sondern dass Hr. Aronheim eine Reihe von Versuchen zum Abschluss gebracht hatte, die über die fragliche Natur des Alkohols keinen Zweifel übrig liess. Es gebührt also die Priorität der Entdeckung des Allylalkohols im Holzgeist den beiden genannten Herren. Nach der im vorigen Heft befindlichen Publication des Dr. Aronheim ist anzunehmen, dass derselbe dem interessanten Funde noch weitere eingehende Studien widmen will, wir halten es daher für angezeigt, einstweilen unsere eigenen Untersuchungen nicht fortzusetzen.

Digitized by Google

50,000 Pfd. Holzgeist von durchschnittlich 94—95 pCt. Tralles, der also einer gewissen Reinigung schon unterworfen worden war, lieferten uns von einer schon fast trockenen Fraction, von 80—100° siedend, ca. 100 Pfd., wovon also sicher die Hälfte als reiner Allylalkohol betrachtet werden kann. Die mir von Hrn. Krell mitgetheilten Zahlen sprechen dafür, dass in dem ganz rohen Holzgeist ein etwas grösserer Gehalt davon anzunehmen ist, doch dürfte derselbe 0.2 pCt. kaum übersteigen. Da den früheren Forschern nicht so enorme Quantitäten an Rohmaterial zur Verfügung standen, als dies heute der Fall wäre, so begreift es sich, warum der Allylalkohol bisher unbemerkt geblieben ist.

Was die Bestimmung der einzelnen Componenten im Holzgeist anlangt, so ist bekanntlich Hr. Krell in diesen Berichten[1]) mit einer sehr brauchbaren Methode an die Oeffentlichkeit getreten. Bei der grossen Wichtigkeit der Sache hielten wir es für nicht überflüssig, die von ihm gemachten Angaben noch einmal einer scharfen Controlle zu unterwerfen. Ganz besonders kam es uns darauf an, die der Berechnung des Gehalts an Methylalkohol zu Grunde gelegte Zahl von 7.19, die von der Theorie 7.8 nicht unerheblich abweicht, zu verificiren.

Da Hr. Krell ausserdem die Frage, wie sich Gemische von Aceton, Holzgeist und Methylacetat seiner Methode gegenüber verhalten, offen gelassen hatte, so haben wir dieselbe gleich mit zu beantworten gesucht. Wir gingen bei den analytischen Bestimmungen von ganz reinen Körpern aus.

Der Methylalkohol wurde aus dem Benzoat und dem Oxalat dargestellt, und zwar wurden die Aether in dem einen Falle mit verdünntem Natron, in dem andern mit Ammoniak zersetzt. Die Zersetzung mit Natron ist, sobald man mit grösseren Mengen arbeitet, langwierig, wir brauchten zu 5 Pfd. Methylbenzoat wiederholt 2 bis 3 Tage. Das Abdestilliren des Alkohols vom benzoesauren Natron führt zu bedeutenden Verlusten, wenn man dasselbe nicht möglichst lange fortsetzt. Am besten arbeitet man in einem Glycerinbade und giesst noch einmal Wasser nach. Der dann allerdings sehr verdünnte Alkohol kann durch Destillation mit Kochsalz zum Trocknen mit Pottasche vorbereitet werden. Von dem Oxalat erhält man immer ammoniakhaltigen Methylalkohol, welches letztere sich aber durch erneutes Destilliren über etwas Methyloxalat entfernen lässt. Wir haben vorgezogen, den Methylalkohol nach dem gänzlichen Trocknen mit geglühter Pottasche wiederholt über Aetzbaryt zu destilliren, obwohl uns bekannt war, dass derselbe damit eine sich nicht bei 100° zersetzende Verbindung bildet. Wir scheuten nicht die dadurch herbeigeführten grossen Verluste an trockenem Alkohol, weil es uns nur

[1]) Diese Ber. VI, S. 1810.

Digitized by Google

darauf ankam, über ein durchaus zuverlässiges Präparat verfügen zu können. Der so gewonnene Methylalkohol hatte ein specifisches Gewicht von 0.7997 bei 15°, also übereinstimmend mit der von Delffs, aber bei 16°, gefundenen Zahl.

Eine Flüssigkeitsmenge von ca. 200 Gramm siedete von 65.75° bis 66.25° eines Geisler'schen Normalthermometers, dessen Quecksilbersäule von 30° ab ausserhalb des Siederohres lag.

Das Aceton wurde aus der Natriumbisulfit-Verbindung mittelst Soda abgeschieden. Nach gänzlichem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium fanden wir:

ein spec. Gewicht von 0.7998 bei 15°,

während der Siedepunkt unter gleichen Bedingungen wie beim Methylalkohol innerhalb 55.3 — 56.6 liegend gefunden wurde.

Das Methylacetat endlich wurde aus reinem Methylalkohol mittelst Salzsäure und Essigsäure erhalten.

Das spec. Gewicht desselben war 0.940,
der Siedepunkt 56° — 58°.

Bei den zahlreichen Bestimmungen, die wir mit diesen Körpern angestellt haben, stellte sich heraus, dass die Krell'sche Methode bei weitem zuverlässiger wird, wenn man eine kleine Modification anbringt. Von der Erfahrung ausgehend, dass ein Jodid sich am besten bildet, wenn Wasser zugegen ist, wandten wir nicht Jodphosphor allein an, sondern setzten Jodwasserstoffsäure hinzu. Am besten bewährte sich, anstatt 30 Gr. nur 15 Gr. PI_2 zu nehmen und nach dem Eintropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit 5 CC. einer Lösung von 1 Theil Jod in 1 Theil Jodwasserstoffsäure von 1.7 zufliessen zu lassen. Nach kurzem Digeriren am aufsteigenden Kühler wurde dann abdestillirt.

Es wurden jedes Mal fünf Cubikcentimeter Flüssigkeit in Arbeit genommen und im Mittel an Jodmethyl erhalten:

Methylalkohol	7.2 CC.,	berechnet	7.8
Gleiche Volumina von Methylalcohol und Wasser	3.6 CC.,	-	3.9
Aceton	— CC.,	-	—
Gleiche Volumina von Aceton und Methylalkohol	3.9 CC.,	-	3.9
Methylacetat	3.6 CC.,	-	3.9

Diese Zahlen ergeben:

I. Dass die gefundene Menge Jodmethyl von der Theorie um 0.6 CC. abweicht.

II. Dass ein Gemisch von Wasser und Methylalkohol verhältnissmässig dieselbe Abweichung zeigt.

III. Dass ein Gemisch von Aceton und Methylkalohol scheinbar eine höhere Zahl giebt.

Digitized by Google

IV. Dass Methylacetat seinem Gehalt an Methylalkohol nach Jodmethyl liefert, wenn auch wiederum von der Theorie wie bei reinem Methylalkohol abweichend.

Der Grund der höhern Ausbeute von dem Aceton haltigen Gemisch ist in dem Umstand zu suchen, dass nicht alles Aceton in das Wasser übergeht, sondern ein Theil vom Jodmethyl zurückgehalten wird und dessen Volumen vergrössert. Experimentell wurde diese Annahme durch die Thatsache bestätigt, dass 5 CC. Jodmethyl vom spec. Gewicht 2.2678 mit. 5 CC. Aceton und 10 CC. Wasser geschüttelt 6.9 CC. Jodmethyl zeigten, somit also ein bedeutender Theil des Acetons in das Jodmethyl übergegangen war.

Dass die Ausbeute an Jodmethyl bei den Methylalkoholbestimmungen von der Theorie so erheblich abweicht, liegt wohl an zweierlei Umständen. Zunächst bleibt bei dem Versuch das Kölbchen mit Jodmethyldampf gefüllt, somit findet also ein gewisser Verlust statt. Dass dieser selbst bei so approximativen Messbestimmungen in's Gewicht fällt, zeigt ein weiterer Versuch, den wir angestellt haben. Das von uns gewöhnlich benutzte Kölbchen hatte einen Inhalt von 30 CC. Als wir dasselbe durch ein Kölbchen von 130 CC. ersetzten, erhielten wir 0.2 CC. weniger Jodmethyl. Nach der Rechnung beträgt das Gewicht von 100 CC. Jodmethyldampf = 0.4622, einem Volumen flüssigen Jodmethyls von 0.204 CC. entsprechend. Von grösserem Einfluss wird noch sein, dass wahrscheinlich gewisse Mengen der Methylverbindung als Methylphosphorsäure zurückgehalten werden.

Da es sich in der Praxis immer nur um vergleichende Bestimmungen handelt, so wird man gleichwohl die von Krell gefundene Zahl von 7.19 resp. 7.2 den Berechnungen zu Grunde legen können. Zu beachten bleibt dann also nur:

I. Dass ein Aceton-haltiger Holzgeist höhere Zahlen giebt und zwar um so höher, als der Holzgeist reicher daran ist.

II. Dass die Wahl des Gefässes nicht ohne Einfluss ist und man also gut thut, demselben möglichst kleine Dimensionen zu geben.

Wir haben versucht, die Verluste an Jodmethyldampf, sowie auch die vermuthete Bildung von Methylphosphorsäure dadurch zu vermeiden, dass wir zur Ueberführung des Alkohols in Jodmethyl gasförmige Jodwasserstoffsäure anwandten. Der dazu benutzte Apparat ist folgender:

Aus einer kleinen tubulirten Retorte wird nach der in diesem Heft beschriebenen Methode ein gleichmässiger Strom Jodwasserstoff entwickelt. Das Gas tritt durch ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, dessen langer Schenkel zu zwei Kugeln aufgeblasen ist, in einen ca. 20 CC. fassenden Cylinder, der mit 5 CC. des zu untersuchenden Alkohols beschickt ist. Die Kugeln dienen natürlich nur dazu, das

Digitized by Google

Zurücksteigen der Flüssigkeit in den HJ-Apparat zu verhindern. Der Cylinder ist mittelst Kautschukrings an dem kurzen Schenkel eines T-Stücks von weitem Glasrohr befestigt. Durch denselben Schenkel wird auch das gebogene Rohr in den Cylinder geführt. Der lange Schenkel des T-Stücks, der gleich als Kühlröhre dient und daher von einem Wassermantel umgeben ist, erlaubt den Rückfluss des beim Eintreten von HJ sich erwärmenden Alkohols. Das Kühlrohr ist an dem aufgerichteten Ende mit einem Knierohr versehen, welches die am Schluss der Operation entweichenden Dämpfe auf die Oberfläche einer geringen Menge vorgelegten Wassers führt, das sich in dem zum Messen des Jodmethyls dienenden graduirten Rohr befindet.

Man führt das HJ-Gas im langsamen Strom dem Alkohol zu und unterbricht die Operation, sobald in dem als Vorlage dienenden Messrohr Spuren von dem entweichenden Jodwasserstoff mitgerissenen Jodmethyls bemerkbar werden.

Der zwischen dem Gasentwickelungsapparat und Cylinder eingeschaltete Hahn wird geschlossen, der Cylinder von dem T-Stück abgezogen und die aus Jodmethyl und Jodwasserstoffsäure bestehende Flüssigkeit mittelst Hebers in das Messrohr übertragen. Nach dem Auffüllen desselben bis zur Marke wird umgeschüttelt und das erhaltene Volumen Jodmethyl bei 15° abgelesen. Wider Erwarten werden bei dieser Methode höhere Zahlen nicht erhalten. Im Gegentheil sind wir bis jetzt mit reinem Methylalkohol noch immer etwas hinter der Zahl 7.2 zurückgeblieben, wir erhielten 7.0. Die neben dem Jodmethyl sich bildende Jodwasserstoffsäure löst nämlich, wie wir nachgewiesen, etwas Jodmethyl auf. Weiterhin scheint die Umbildung des Methylalkohols in Jodmethyl ein gewisses Maximum nicht zu überschreiten. Im Uebrigen haben wir uns aber überzeugt, dass die erhaltenen Resultate sehr gut unter einander stimmen, dass die Methode also für gewisse Fälle sehr brauchbar ist. Da man an einen Entwickler, wie dies bei uns auch thatsächlich geschieht, mehrere Auffangsapparate hängen kann, der ganze Apparat auch sehr wenig Aufmerksamkeit erfordert, so eignet sich die Methode ganz besonders da, wo zahlreiche Bestimmungen auszuführen sind. Man kann ohne Schwierigkeit und ohne viel Handarbeit, da ja an dem ganzen Apparat immer nur der Cylinder zu wechseln ist, an einem Tage 10 Bestimmungen machen. Handelt es sich um einzelne Bestimmungen, so wird man der Krell'schen Methode, zumal mit der oben erwähnten Modification, den Vorzug geben müssen.

Digitized by Google

431. A. Bannow: Notiz über die Darstellung gasförmiger Jodwasserstoffsäure.

(Vorgetragen von G. Kraemer in der Sitzung vom 26. October.)

In diesen Berichten findet sich von Hrn. Topsoe [1]) eine sehr empfehlenswerthe Methode der Darstellung starker Bromwasserstoffsäure, welche, wie dies jetzt auch allgemein bei der Darstellung von Jodiden geschieht, den weissen Phosphor durch rothen Phosphor ersetzt. Man kann denselben auch mit Vortheil bei der Darstellung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure benutzen, zumal wenn es sich um Erzielung eines constanten Gasstroms handelt. Zu diesem Ende lässt man auf rothen Phosphor, der sich in einer tubulirten Retorte befindet, durch einen Tropftrichter eine Lösung von zwei Theilen Jod in einem Theil Jodwasserstoffsäure von 1.7 tropfen. Die Entwickelung findet anfangs ohne äussere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaction durch gelindes Erwärmen. Zweckmässig wählt man die Verhältnisse so, dass Jod und Phosphor nach der Formel $P_2 I_5$ auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen etwas zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium, dessen Bildung auf diese Weise wohl am bequemsten in einer Vorlesung zur Anschauung zu bringen wäre.

---

432. Carl Jehn und H. Hinze: Ueber eine interessante Oxydation des metallischen Aluminiums.

(Eingegangen am 11. November.)

Vor Kurzem hatten wir Gelegenheit, eine merkwürdige und vielleicht einzig in ihrer Art dastehende Oxydation zu bemerken. Ein Stück Aluminium wurde stark auf weissem, weichem Leder gerieben, welches zur Umhüllung einer Quecksilbersendung gedient hatte und in Folge dessen damit imprägnirt war. Die geriebene Metallfläche erwärmte sich, wurde matt, und nach wenigen Augenblicken wuchsen aus derselben weissliche, allmälig circa 3^{mm} hoch werdende Wulste heraus, die sich bei der Untersuchung als reine $Al_2 O_3$ erwiesen. Aluminium für sich ohne Quecksilber gerieben, oxydirte sich nicht.

Diese Oxydationserscheinung dürfte sich sehr als interessanter Vorlesungsversuch empfehlen.

Geseke, 12. November 1874.

---

[1]) Topsoe, diese Berichte III, S. 400.

Digitized by Google

433. A. Pinner: Einwirkung des Broms auf Aldehyd.

(Eingegangen am 2. November.)

Die Einwirkung des Broms auf den Aldehyd der Aethylreihe ist nur ein einziges Mal Gegenstand der Untersuchung gewesen, und zwar hat, kurz nachdem Hr. Krämer und ich durch Einleiten von Chlor in Aldehyd das Crotonchloral aufgefunden hatten, Hr. Haarmann unter verschiedenen Bedingungen Brom in Aldehyd geleitet, weil die Vermuthung nahe lag, auf diesem Wege zu dem analogen Crotonbromal zu gelangen. Das Resultat dieser Untersuchung, welches in einer kurzen Notiz in diesen Berichten (III, 758) niedergelegt ist, war ein schön krystallisirender Körper, welcher die Zusammensetzung $C_2 H_2 Br_2 O$ besass und als Bibromaldehyd angesprochen wurde. Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Körpers ist nicht erfolgt.

Das Brom wirkt auf reinen Aldehyd mit ausserordentlicher Heftigkeit ein, sowohl wenn man es als Flüssigkeit hineintropfen als auch, wenn man es als Dampf, mit irgend einem indifferenten Gas (CO_2) gemischt, den Aldehyd durchstreichen lässt. Selbst wenn statt des gewöhnlichen Aldehyds Paraldehyd angewendet wird, ist die Einwirkung noch viel zu heftig, um ausser bei ganz vorsichtiger und in starker Kälte vorzunehmender Operation zu irgend einem Resultat zu gelangen. Dagegen vollzieht sich die Reaction ganz glatt und ohne besonderer Vorsichtsmaassregeln zu bedürfen, wenn der Aldehyd, der freilich in Form von Paraldehyd zur Anwendung kommen muss, verdünnt wird. Ich habe verschiedene Verdünnungsmittel angewendet, bin aber schliesslich beim Essigäther geblieben. Beim Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff wird Wasser abgespalten, und ich hatte so Hoffnung, zum Crotonbromal zu gelangen, doch war ich nicht im Stande, aus dem Reactionsprodukt irgend eine analysirbare Substanz zu erhalten.

Lässt man auf Paraldehyd, welcher mit etwa seinem doppelten Gewichte Essigäther verdünnt ist und durch Einstellen in Wasser kalt gehalten wird, Brom sehr langsam tröpfeln, so lösen sich anfangs die Bromtröpfchen im Aldehyd auf, denselben hellgelb färbend. Nach kurzer Zeit jedoch wird die Flüssigkeit unter Erwärmen völlig farblos, die Reaction hat begonnen. Jeder neu hinzutretende Bromtropfen verschwindet sofort in der Flüssigkeit, bis etwas weniger als zwei Moleküle Brom auf ein Molekül Aldehyd eingetragen worden sind. Durch neu hinzutretendes Brom färbt sich nun die Flüssigkeit immer mehr, ohne dass jedoch die Reaction zu Ende wäre. Erst wenn drei Mol. Br. zum Aldehyd getreten sind, hat die Einwikung ihr Ende erreicht. Wasserabspaltung findet nicht statt. Das Produkt der Einwirkung ist verschieden je nach der Menge Brom, die zur An-

Digitized by Google

wendung gekommeu ist; in jedem Falle ein Bromsubstitut des gewöhnlichen, nicht des Crotonaldehyds. In ganz reinem Zustande habe ich bis jetzt nur Bibromaldehyd und Bromal auf diese Weise erhalten. Monobromaldehyd scheint durch die in der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure zum grösseren Theile zerstört zu werden, doch hoffe ich durch spätere Untersuchungen auch hierüber Aufschluss zu erhalten.

Bibromaldehyd $C_2 H_2 Br_2 O$. Bei Anwendung von 2 Mol. Br auf 1 Mol. Aldehyd entsteht als Hauptprodukt diese Verbindung. Man lässt das Brom zum Aldehyd so langsam hinzutreten, dass bei Anwendung von 88 Grm. $C_2 H_4 O$ (2 Mol.) und 640 Grm. Br die Operation in 10 bis 12 Stunden vollendet ist. Die bei der Reaction entstehende Bromwasserstoffsäure bleibt anfangs gelöst, erst gegen Ende der Einwirkung entwickeln sich reichliche Ströme derselben. Das Produkt ist gelb gefärbt und liefert nach einigen fractionirten Destillationen eine farblose, bei 140 bis 142° siedende, dem Bromal ähnlich riechende Flüssigkeit, welche die oben erwähnte Zusammensetzung besitzt:

$$C_2 H_4 O + 2 Br_2 = C_2 H_2 Br_2 O + 2 HBr.$$

Der zweifach gebromte Aldehyd ist in Wasser unter starker Erwärmung sehr leicht löslich. Hat man auf 1 Mol. desselben nur 1 Mol. $H_2 O$ angewendet, so erstarrt die Masse nach einiger Zeit zu schönen langen Nadeln, zu Bibromaldehydhydrat,

$$C_2 H_2 Br_2 O + H_2 O.$$

Eine kleine Probe, welche mit einem geringen Ueberschuss von Wasser längere Zeit in Berührung gewesen war, zeigte sich ebenfalls erstarrt, aber scheinbar amorph. Diese Masse wurde, um das etwa gebildete Bibromaldehydhydrat zu entfernen, längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen und auf ihren Bromgehalt untersucht. Sie ergab 77.7 pCt. Br, während $C_2 H_2 Br_2 O$ 79.12 pCt. Br verlangt. Es ist deshalb wohl ausser Zweifel, dass sie nichts anderes als Bibromaldehyd ist, wahrscheinlich identisch mit dem von Hrn. Haarmann untersuchten Körper. Dieser feste zweifach gebromte Aldehyd ist demnach nur die Paraverbindung des flüssigen: $3 C_2 H_2 Br_2 O$. Allein auch ganz reiner Bibromaldehyd erstarrt allmählig (nach mehreren Monaten), wie ich später zu beobachten Gelegenheit hatte, zu Parabibromaldehyd.

Starke Basen zersetzen Bibromaldehyd mit grosser Energie, aber es entsteht nicht, wie man wegen der Analogie mit Bromal erwarten sollte, Methylenbromid:

$$C_2^x H_2 Br_2 O + Na HO = CH_2 Br_2 + CH Na O_2.$$

Ich bin mit der Untersuchung dieser Zersetzungsprodukte noch beschäftigt, und werde sie später der Gesellschaft mitzutheilen mir erlauben.

Digitized by Google

Mit Blausäure vereinigt sich Bibromaldehyd sehr leicht. Das Additionsprodukt $C_2H_2Br_2O + HCN$ krystallisirt nicht, sondern wird als syrupdickes Oel erhalten, welches wie das Chloralcyanhydrat (diese Berichte V, 113) durch Alkalien sehr leicht unter Blausäureabspaltung zersetzt wird. Beim Kochen mit nicht zu starker Salzsäure wird es allmählig in Bibrommilchsäure $C_3H_4Br_2O_3$ übergeführt, welche gleichfalls noch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Noch eine Eigenschaft des Bibromaldehyds sei erwähnt, seine ausserordentlich stark ätzende Wirkung auf die Haut. Ein Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt eine tiefe, nicht sehr schmerzhafte, jedoch nur langsam heilende Wunde.

Tribromaldehyd, Bromal, C_2HBr_3O. Wendet man auf 1 Mol. Aldehyd (44 Grm.) 3 Mol. Brom (480 Grm.) an, so erhält man ein durch freies Brom tief braun gefärbtes Produkt, welches bei der fractionirten Destillation die Hauptmenge zwischen 160 und 180° übergehen lässt. Es ist das gewöhnliche schon von Löwig aus Brom und Alkohol dargestellte Bromal. Mit Wasser erstarrt es zu dünnen rhombischen Blättern, während Bibromaldehyd lange Nadeln giebt.

Das Bromal vereinigt sich leicht mit Blausäure zu Bromalcyanhydrat $C_2HBr_3O + HCN$, welches nach Entfernung des Wassers und der überschüssigen Blausäure lange Zeit flüssig bleibt, beim Uebergiessen mit starker Salzsäure jedoch, in welcher es nur wenig löslich ist, sofort erstarrt, und aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen blendend weissen, dicken Prismen erhalten wird. Mit mässig verdünnter Salzsäure längere Zeit digerirt (bis durch Alkalien keine Blausäurereaction mehr eintritt), wird es zu Tribrommilchsäure $C_3H_3Br_3O_3$ zersetzt, welche ich bis jetzt noch nicht in krystallisirtem Zustande habe erhalten können. Sie bildet eine etwas gefärbte dicke Flüssigkeit von süsslichem Geruch, die noch nicht näher untersucht worden ist. Ich beabsichtige sowohl die Bibrommilchsäure als die Tribrommilchsäure, zu deren Darstellung die obige Untersuchung unternommen worden war, zu reduciren, um entweder Monobrommilchsäure und aus ihr die Glycerinsäure synthetisch zu erhalten, oder zur Monobromacrylsäure (s. Berichte VII, 250) und mit deren Hilfe zur Synthese der Crotonsäure und deren Homologen zu gelangen.

Digitized by Google

434. Th. Zincke: Notiz über Orthobrombenzoësäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. November.)

In diesen Berichten S. 1006 theilt Kekulé einige Beobachtungen über verschiedene Orthoderivate des Benzols mit. Er zeigt unter Anderm, dass aus dem Orthojodtoluol mit Leichtigkeit Orthojodbenzoësäure erhalten werden kann, wenn man als Oxydationsflüssigkeit statt der Chromsäuremischung verdünnte Salpetersäure anwendet.

Mit diesem Resultate stehen einige Beobachtungen, welche ich bereits vor längerer Zeit gemacht habe, in völliger Uebereinstimmung; ich habe aus dem flüssigen Bromtoluol, wie man es durch Ausfrierenlassen des rohen Bromtoluolgemischs gewinnt, ohne Schwierigkeit neben Parabrombenzoësäure grosse Mengen von Orthobrombenzoësäure erhalten. Die von mir beobachteten Eigenschaften der letzteren Säure weichen aber von dem bis jetzt darüber Bekanntgewordenen etwas ab, so dass eine Mittheilung meiner Resultate nicht ganz überflüssig erscheinen dürfte; zugleich möchte ich bei dieser Gelegenheit eine eingehendere Untersuchung der auf obigem Wege leicht zugänglichen Säure für einen meiner Schüler referiren.

Die Oxydation des flüssigen Bromtoluols mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure auf 3—4 Vol. Wasser) gelingt ungemein leicht; man kocht 2 Tage mit umgekehrten Kühler, destillirt unangegriffenes Bromtoluol im Wasserdampfstrom ab und behandelt letzteres nochmals in derselben Weise; der Rückstand wird erkalten gelassen, wobei sich die Parabrombenzoësäure fast vollständig ausscheidet; man filtrirt, mischt mit etwas Wasser und dampft nun sämmtliche sauren Laugen nach dem Neutralisiren mit Soda oder Ammoniak auf etwa ¼ Vol. ein; auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich jetzt die grösste Menge der Orthosäure ab, nur ein kleiner Theil bleibt gemengt mit etwas Nitrosäure in der Mutterlauge gelöst. Zur weiteren Reinigung dient am besten das Barytsalz, man löst in Barytwasser, dampft zur Trockne, löst den orthobrombenzoësauren Baryt in möglichst wenig Wasser, dampft wieder ein, entfernt kleine Mengen harziger Produkte mit absolutem Alkohol und krystallisirt dann wiederholt aus heissem 80 pCt. Alkohol um. Das Barytsalz krystallisirt in schönen, langen Nadeln oder dickeren, prismatischen Krystallen, welche sehr leicht verwittern; im trocknen Zustand entspricht es der Formel: $(C_7H_5BrO_2)_2Ba$; es enthält wahrscheinlich Krystallalkohol.

Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Orthobrombenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, langen Nadeln, die bisweilen eine Länge von 1—1½ Zoll erreichen und schönen Seidenglanz zeigen; sie schmilzt bei 147—148° und sublimirt leicht in langen, glänzenden Nadeln, welche denselben Schmelzpunkt besitzen. In kal-

Digitized by Google

tem Wasser ist sie schwer löslich, aber doch bei Weitem löslicher wie die beiden isomeren Säuren; in heissem Wasser löst sie sich verhältnissmässig leicht; in Alkohol, Aether, Chloroform etc. ist sie in grosser Menge löslich. Mit Wasserdämpfen destillirt die Orthobrombenzoësäure nicht oder doch nur sehr langsam über; bei verschiedenen Versuchen gaben wässerige Lösungen ein Destillat, aus dem mit Aether nur Spuren fester Substanz ausgezogen werden konnten, während der Rückstand einen Theil der Säure auskrystallisiren liess. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht in reichlicher Menge eine Säure, welche mit Eisenchlorid einen amorphen, gelblichen Niederschlag neben einer sehr schwachen Salicylsäurereaction giebt. Man könnte hieraus auf das Vorhandensein von Paraoxybenzoësäure, also auf eine Umlagerung der Seitenketten während des Schmelzens schliessen; mir scheint jedoch die entstandene Säure keine Paraoxysäure zu sein; ich habe dieselbe aber noch nicht in völlig reinem Zustande erhalten können und muss ihre genaue Untersuchung bis auf später verschieben.

Wie man sieht, stimmen die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure nicht ganz mit den von V. v. Richter[1]) angegebenen überein. Richter giebt den Schmelzpunkt der aus Anthranilsäure und aus dem Griess'schen Bromnitrobenzol erhaltenen Säure (nach ihm Metasäure) zu 137—138° an; beim Schmelzen mit Kalihydrat hat er, ähnlich wie Kekulé aus der Orthojodbenzoësäure, Salicylsäure erhalten. Ich hielt es unter diesen Umständen für geboten, die Säure nach einer der Richter'schen Methoden darzustellen und mit meiner zu vergleichen. Ich habe als Ausgangspunkt das Bromnitrobenzol, welches seinen übrigen Beziehungen zufolge Meta- und nicht Orthosäure liefern sollte, gewählt und dasselbe nach v. Richter's Angaben mit Cyankalium behandelt. Bei der weiteren Reinigung der Säure habe ich mich der oben angegebenen Methode bedient und bin schliesslich, wenn auch erst nach sehr häufigem Umkrystallisiren zu einem Barytsalz gelangt, welches eine Säure lieferte, die unsublimirt bei 146°, sublimirt bei 147—148° schmolz, also jedenfalls identisch mit der meinigen war; sie unterschied sich nur durch etwas gelbliche Farbe und stärkeren Glanz. Richter hat also den Schmelzpunkt etwas zu niedrig gefunden, was bei der schwierigen Reindarstellung der Säure nach seiner Methode nicht zu verwundern ist.

Die angegebene Ueberführung des flüssigen Bromtoluols in Orthobrombenzoësäure schliesst sich direct an die von Hübner und Jannasch ausgeführte Umwandlung desselben in Orthotoluylsäure an und dürfte wohl jeden Zweifel beseitigen, dass das rohe Bromtoluol neben der Paramodification die Orthomodification enthält.

[1]) Diese Berichte IV, 465.

Digitized by Google

435. Chichester A. Bell: Ueber die Wirkung reducirender Mittel auf Benzonitranilin und Benzonitrotoluidin.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren Nummer dieser Berichte [1]) beschrieb ich einen Versuch, durch Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium auf Benzonitranilin die sauerstofffreie Base $\left.\begin{matrix} C_6 H_4'' \\ C_7 H_5''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$ darzustellen, das Benzolanalogon der Verbindungen, die Hobrecker [2]) unter den Namen Aethenyldiamidotoluol und Aethenyldiamidoxylol beschreibt. Dieser Versuch blieb ohne Erfolg: das Nitranilin ging einfach in Phenylendiamin über, während die Benzolgruppe unverändert blieb. Ich habe dann den Versuch mit stärkeren Reductionsmitteln wiederholt, aber ohne besseren Erfolg. Benzonitranilin wurde durch ein Gemisch von Zinn und Salzsäure schnell reducirt, und ich erhielt ein schön krystallinisches und schwer lösliches Doppelsalz, aus dem die Base in bekannter Weise bereitet wurde. Die Identität mit der früher (durch Schwefelammonium) erhaltenen wurde durch ihren Schmelzpunkt (125° C.) und durch eine Platinbestimmung in ihrem Platinsalz bestätigt.

	Berechnet für	Gefunden.
$2\left(\left.\begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_7 H_5 O \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_2 . HCl\right) . PtCl_4$.		
	23.77	23.45.

Hobrecker konnte bei seinen Versuchen im Nitroacetanilin die Acetylgruppe nicht reduciren, dies gelang ihm aber beim Nitroacetotoluidin. Schliesslich, da die in den Derivaten der sogenannten Metanitranilide enthaltene Benzoylgruppe nicht reducirt werden kann, hielt ich es für rathsam, meine Versuche mit einigen Homologen des Benzonitranilins zu wiederholen. Ich habe daher ein Benzonitrotoluidin dargestellt und dies gleichfalls der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff unterworfen.

Benzonitrotoluidin stellt man durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrotoluidin (Schmelzpunkt 77.5° C.) dar. Aus der Mischung von Benzonitrotoluidin und chlorwasserstoffsaurem Nitrotoluidin kann letzteres mit kochendem Wasser ausgezogen werden; der Rest wird wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält das Benzonitrotoluidin so in hellgelben, durchsichtigen Prismen, welche sich beim Erwärmen tiefer färben, bei 172° C. schmelzen, und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist unlöslich in

[1]) Diese Ber. VII, 497.
[2]) Diese Ber. V, 920.

Digitized by Google

Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Es ist eine schwache Base, unlöslich in verdünnten Säuren und in concentrirter Salzsäure. Kalte Schwefelsäure löst sie leicht und lässt sie beim Verdünnen unzersetzt ausfallen. Von sehr concentrirten Säuren wird sie unter Ausscheidung von Benzoësäure zersetzt. Alkoholisches Kali zersetzt sie leicht, wässriges wenig oder gar nicht. Die Analysen ergaben folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.
C	65.62	65.5
H	4.69	4.91.

Die Reduction wurde mit Zinn und Salzsäure genau so und mit demselben Erfolg ausgeführt wie beim Benzonitranilin. Ein Versuch, sie weiter zu führen, um das Säureradical ($C_7 H_5 O$) zu reduciren, gab als Producte Toluylendiamin und freie Benzoësäure. Benzoyltoluylendiamin ist wie sein Homologos leicht in Aether löslich. Heisses Wasser nimmt es spärlich auf und setzt es beim Erkalten fast vollständig in zarten, farblosen Prismen ab, welche bei 142° C. schmelzen. Es löst sich leicht in verdünnten Säuren; heisse Säuren zersetzen es schnell. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
C	76.33	73.89
H	6.19	6.53.

Unglücklicherweise gewährte die mir zur Verfügung stehende Menge Substanz nach ihrer Darstellung nicht die Garantie völliger Reinheit. —

Hieraus, denke ich, kann man schliessen, dass in den Benzolderivaten des Metanitranilins (Schmelzpunkt 110°) und Metanitrotoluidins (Schmelzpunkt 77.5°) die Säuregruppe nicht reducirt werden kann. In der That müsste die einatomige Gruppe $(C_7 H_5 O)'$ beim Reduciren dreiatomig $(C_7 H_5)'''$ werden, und daher, in ein Phenylen- oder Toluylendiamin eingesetzt, müsste sie mit beiden Stickstoffatomen vereinigt sein. Dies kann nur geschehen, wenn die beiden Amidogruppen benachbarte Stellungen im Molekül einnehmen, was natürlich nur in einem der drei möglichen Diamine der Fall sein kann.

Hübner und Retschy [1]) und kürzlich C. Stover [2]) haben gezeigt, dass sich bei der Reduction von Benzonitranilin (aus Nitranilin vom Schmelzpunkt 146° C.) wirklich eine Base von der Zusammensetzung $C_{13} H_{10} N_2 = \left.\begin{matrix} C_6 H_4'' \\ C_7 H_5''' \\ H \end{matrix}\right\} N_2$ bildet, welche nach

[1]) Diese Ber. VI, 798, 1128.
[2]) Diese Ber. VII, 1814.

Digitized by Google

weiterer Betrachtung in dem Fall von zwei isomeren Benzonitraniliden unmöglich sein muss, welche Structurformel wir ihnen auch geben wollen.

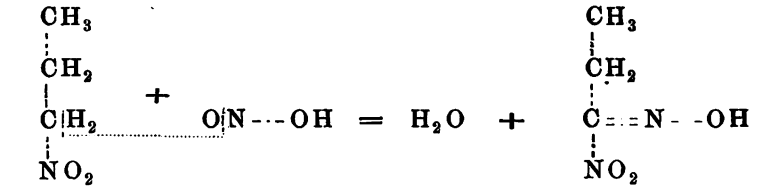
Steevens' Hospital Laboratory, Dublin.

---

436. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Pseudonitrole.

(Eingegangen am 12. Novbr.)

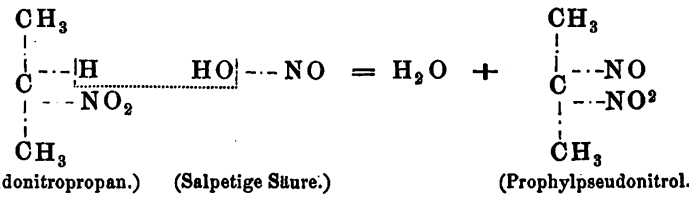
In mehreren, im Laufe des letzten Sommers ausgeführten Arbeiten[1]) haben wir gezeigt, dass diejenigen Nitrokohlenwasserstoffe, welche die NO_2-Gruppe in Verbindung mit CH_2 enthalten, also die primären Nitrokörper, bei Einwirkung der salpetrigen Säure die sogen. Nitrolsäure liefern, deren Entstehung (z. B. für das normale Nitropropan) der Gleichung entspricht:



(Nitropropan.) (Salpetrige Säure.) (Propylnitrolsäure.)

Alle bisher bekannten primären Nitrokörper, Nitromethan-, Aethan, primäres Nitropropan, primäres Nitrobutan und primäres Nitropentan zeigen diese Reaction, wie theilweise in diesen Berichten mitgetheilt ist, theilweise in einer an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung beschrieben wird[2]).

Ein ganz verschiedenes Verhalten zeigte der einzige bisher bekannte secundäre Nitrokörper, das Pseudonitropropan. Nach der nämlichen empirischen Gleichung lieferte es einen, von der isomeren Propylnitrolsäure in jeder Beziehung total verschiedenen, von sauren Eigenschaften freien Körper, welchen wir „Propylpseudonitrol" nannten, und dessen Entstehung man durch die Gleichung:



(Pseudonitropropan.) (Salpetige Säure.) (Prophylpseudonitrol.)

ausdrücken kann.

---

[1]) Diese Berichte VII, 670, 786, 1187.

[2]) Es wird daselbst eine frühere, irrthümliche Angabe über das Nitropentan berichtigt und gezeigt werden, dass dieser (aus Gährungsamyljodür bereitete) Nitro-

Digitized by Google

Es schien uns nun von grossem Interesse, zu erfahren, ob allgemein in dem Verhalten gegen salpetrige Säure die secundären Nitrokörper eine solche prinzipielle Verschiedenheit gegenüber den primären zeigen würden; ob also allgemein die Bildung der Pseudonitrole für die secundären Nitrokörper ebenso charakteristisch ist, wie die der Nitrolsäuren für die primären. Dies zu entscheiden schien uns um so wichtiger, als bei den äusserst auffallenden Farbenerscheinungen, die sowohl die Bildung als alle Veränderungen des Propylpseudonitrols begleiten, so ein Weg gefunden werden konnte, um durch leicht zu beobachtende und charakteristische Farbenreactionen ein Alkoholradikal als ein secundäres zu charakterisiren.

Der Versuch hat diese Hoffnung vollkommen bestätigt. Zur Darstellung eines weitern secundären Nitrokörpers gingen wir von dem, aus Erythrit entstehenden secundären Jodbutyl aus, welches wir in der gewöhnlichen Weise mittelst salpetrigsauren Silbers in Nitrobutan verwandelten.

Bei der Schwierigkeit, grössere Mengen von Erytrit zu beschaffen, mussten die Versuche in etwas kleinerem Maassstabe ausgeführt werden. Wir verwandten im Ganzen 120 Gr. secundäres Jodbutyl, welches mit 150 Gr. trocknem Silbernitrit, das mit dem gleichen Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt war, in bekannter Weise behandelt wurde. Die Reaction verläuft unter lebhafter Erhitzung und es entweicht dabei eine gewisse Menge eines durch Brom zu einem farblosen Oele condensirbaren Gases (normales Butylen). Durch Abdestilliren des Produktes im Oelbade erhielten wir 39 Gr. eines auf Wasser schwimmenden, hellgelben und sehr beweglichen Oels, von eigenthümlich pfeffermünzähnlichem Geruche, in welchem wir nach früheren Erfahrungen, ein Gemenge von secundärem Nitrobutan und secundärem Butylnitrit erwarten durften. In der That beginnt das Produkt bei etwa 60° zu sieden und das Thermometer steigt stetig bis über 140° C. Die Masse verrieth sich also als ein Gemenge, wie solche regelmässig aus $AgNO_2$ und den Alkoholjodüren erhalten werden. Die Trennung durch fractionirte Destillation erwies sich als äusserst schwierig, da selbst nach vielfachem Fractioniren die Bestandtheile sich nur langsam sonderten. Sie wurde noch dadurch erschwert, dass bei einer jeden Destillation eine, allerallerdings nur geringe Zersetzung eintrat, so dass in den Fractionirgefässen schliesslich immer bräunliche Rückstände blieben. Da die uns zur Disposition stehende Menge für eine anhaltende systematische Fractionirung nicht eben beträchtlich war, und überdies für die Dar-

körper sich, wie alle übrigen primären Nitrokörper, in das Kaliumsalz überführen lässt, dessen Lösung mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die für die primären Nitrokörper charakteristische Rothfärbung und Nitrosäurebildung zeigt. V. M.

Digitized by Google

stellung des Pseudonitrols eine vollkommene Isolirung des Nitrokörpers nicht erforderlich ist, so verzichteten wir, um nicht durch die häufigen Destillationen gar zu viel Material zu verlieren, auf die völlige Reindarstellung des Nitrokörpers und können von diesem nur anführen, dass er ein farbloses, durchsichtiges Oel von eigenthümlichem, charakteristischem Geruche bildet, welches um 140° C siedet.

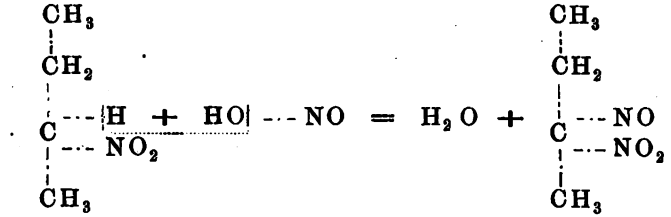
Zur Ueberführung des Pseudonitropropans in das ihm entsprechende Pseudonitrol hatten wir (diese Ber. VII, 786) den Nitrokörper in Kali gelöst, die Lösung mit Kaliumnitrit vermischt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich das Propylpseudonitrol unter Erwärmung und prachtvoller Blaufärbung der Flüssigkeit als halbgeschmolzene, blaue, beim Erkalten zu einem weissen Pulver erstarrende Masse abschied. Ganz die gleiche Erscheinung beobachteten wir beim secundären Nitrobutan. Wir verwandten zur Gewinnung des Pseudonitrols die oberhalb 120° siedenden Fractionen, deren Hauptmenge um 140° kochte, und die also vorwiegend aus Nitrobutan bestanden. Diese wurden mit einem Gemisch von concentrirter Kalilauge und Kaliumnitrit so lange geschüttelt, als sich noch von dem Oele löste, bis also das oben schwimmende, indifferente Oel sein Volum nicht mehr verringerte. Man muss das Schütteln ziemlich lange fortsetzen, da das secundäre Nitrobutan, wie sein Isomeres, das von Demole[1]) beschriebene primäre Isonitrobutan, nur schwach saure Eigenschaften besitzt und sich daher nur langsam in Kali auflöst. Das aufschwimmende Oel wurde entfernt und die kalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Genau wie bei dem Versuche mit secundärem Nitropropan nahm dieselbe sogleich eine tiefblaue Farbe an, die Mischung erwärmte sich und schied eine blaue geschmolzene Masse ab, die beim Erkalten zu kaum noch gefärbten, harten Kuchen erstarrte. Dieselben wurden zerrieben und mit verdünnter Kalilauge, dann mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. So behandelt stellt die Substanz ein rein weisses, amorphes Pulver dar, welches dem Propylpseudonitrol in jeder Beziehung zum Verwechseln gleicht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_4 H_8 N_2 O_3$. Zur Reinigung für die Analyse wurde es in kaltem Chloroform gelöst, — es löst sich darin unter starker Abkühlung leicht und reichlich — filtrirt, und die Lösung, welche genau das Ansehn einer concentrirten, ammoniakalischen Kupfervitriollösung hat, der Verdunstung überlassen; die daraus anschiessenden, blendend weissen Krystalle wurden mit kaltem Aether, der nur wenig davon löst, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

[1]) Diese Berichte VII, 709, 790.

Digitized by Google

Berechnet für $C_4 H_8 N_2 O_3$.		Gefunden.
C	36.36	36.58
H	6.06	6.36
N	21.21	21.52
O	36.37	—

Die Substanz ist also dem Propylpseudonitrol homolog, und wir bezeichnen dieselbe als Butylpseudonitrol. Seine Entstehung kann, analog der der Propylverbindung, durch folgende Formel ausgedrückt werden:



(Secundäres Nitrobutan.) (Butylpseudonitrol.)

Die Substanz theilt mit dem Propylpseudonitrol vor Allem die auffallende Eigenthümlichkeit, nur im festen Zustande weiss, im flüssigen dagegen immer blau zu erscheinen. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer Flüssigkeit von der Farbe der Kupferlasur. Einige Zeit der Schmelztemperatur ausgesetzt, zersetzt sie sich unter Gasentwicklung; kühlt man aber die blau geschmolzene Masse rasch ab, so erstarrt sie wieder zu einer weissen Krystallmasse. Dieselbe Farbenwandlung zeigt sich im Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel. In Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, löst sie sich, wie schon erwähnt, leicht in kaltem Chloroform mit tiefblauer Farbe und scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten in weissen, durchsichtigen Prismen wieder ab. Alkohol und Aether lösen in der Kälte nur wenig und färben sich daher, auf die Substanz gegossen, nur hellblau; bei gelindem Erwärmen lösen sie die Substanz indess reichlich mit entsprechend intensiver Farbe; auch aus diesen Lösungsmitteln erhält man beim Verdunsten die Substanz wieder vollkommen weiss, immer aber mit merklichem Verlust, indem ein Theil der Substanz in der Auflösung sich zersetzt und mit dem Dampfe des Lösungsmittels sich verflüchtigt. Die Substanz besitzt einen stechenden Geruch, genau wie das Propylpseudonitrol, und man sieht, dass sie mit diesem überhaupt in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit zeigt; die einzigen bemerkbaren Unterschiede sind die der Zusammensetzung und des Schmelzpunktes. Propylpseudonitrol schmilzt bei 76°, während der Schmelzpunkt des Butylpseudonitrol 58° ist; dieser wurde für Präparate verschiedener Darstellung und für die amorphe, wie die aus Chloroform umkrystallisirte Substanz constant gefunden.

Digitized by Google

Die Ausbeute an Butylpseudonitrol ist eine günstige: man erhält ungefähr die dem angewandten Nitrobutan gleiche Menge an reinem, trocknen Pseudonitrol.

Unsere Untersuchungen haben somit gezeigt, dass die Bildung der Pseudonitrole eine für die secundären Nitrokörper charakteristische Reaction ist; wie die primären durch die Bildung der so leicht erkenntlichen Nitrolsäuren, so sind die secundären Nitrokörper durch die der Pseudonitrole gekennzeichnet. Da nun die Bildung der Nitrolsäuren, nach ihrer Constitution, nur durch die Anwesenheit der Gruppe $CH_2 - NO_2$, die der Pseudonitrole durch die Gruppe $— CHNO_2$ — ermöglicht wird, so folgt, dass die tertiären Nitrokörper weder Nitrolsäuren noch Pseudonitrole liefern können, sondern durch salpetrige Säure garnicht angegriffen werden, wie dies denn in der That durch den Versuch bestätigt wird [1]).

---

437. Victor Meyer und J. Locher: Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradicale durch Farbenreactionen.

(Eingegangen am 12. November.)

Die unter dem Namen der „Nitrolsäuren" und der „Pseudonitrole" beschriebenen Körperklassen geben, wie aus der vorstehenden Abhandlung ersichtlich ist, ein Mittel an die Hand, welches gestattet, die primären, secundären und tertiären Alkoholradicale durch sehr auffallende Farbenreactionen zu unterscheiden, ähnlich wie man nach A. W. Hofmann bei den Aminen die Zahl der mit dem Stickstoff verbundenen Radicale durch characteristische Geruchsreactionen zu bestimmen gewohnt ist. Handelt es sich darum, zu entscheiden, ob ein Jodür der Reihe $C_n H_{2n+1} J$ ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält, so braucht man dasselbe nur mit Silbernitrit zu destilliren und das Destillat mit Kali und salpetriger Säure zu behandeln. Erhält man hierbei eine Rothfärbung (Nitrolsäurebildung), so liegt sicher ein primäres, erhält man eine Blaufärbung, so liegt ebenso gewiss ein secundäres Alkoholradical vor; das Ausbleiben einer jeden Färbung endlich beweist, dass das vorliegende Alkoholradical ein tertiäres ist. — Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher sich Alkohole in Jodüre und diese wiederum in Nitrokörper umwandeln lassen, lag der Gedanke nahe, dass sich die beobachteten Farbenerscheinungen mit Vortheil

---

[1]) Tscherniak, Berichte VII, p. 962; vgl. ferner die demnächst in Liebig's Annalen erscheinende Abhandlung über die Nitrolsäuren.

Digitized by Google

würden benutzen lassen, um noch mit sehr kleinen Mengen die primären, secundären und tertiären Jodüre, und somit auch die Alkohole zu unterscheiden, zumal für das Hervorrufen jener Reactionen die Reindarstellung des Nitrokörpers unnöthig ist. Wir haben in der That gefunden, dass eine Menge von 0.3 bis 0.5 Gr. eines Jodürs $C_nH_{2n+1}J$ genügt, um mit aller Schärfe zu entscheiden, ob es der primären, secundären oder tertiären Reihe angehört.

Bei den kohlenstoffärmeren Jodüren (der Methyl- bis zur Propylreihe), bei welchen die Umwandlung in Nitrokörper sehr glatt geht, genügen 0.3 Gr. zur Herstellung der characteristischen Farbe vollkommen. Bei den kohlenstoffreicheren, namentlich den secundären und tertiären, bei welchen neben der Bildung des Nitrokörpers stets Abspaltung von Alkylenen C_nH_{2n} (Butylen etc.) statt hat, ist 0.5 Gr. Jodür erforderlich. Hat man es mit sehr kohlenstoffreichen secundären und tertiären Jodüren zu thun, so dürfte vielleicht die Anwendung von Mengen bis zu 1 Gr. oder darüber sich empfehlen. Doch haben wir Fälle, bei denen dies nöthig wäre, bisher nicht beobachtet. Für die Ausführung des Versuchs haben wir folgendes Verfahren zweckmässig befunden: In ein Destillirkölbchen von wenigen CC. Inhalt mit seitlich angeblasenem etwa 4—5 Zoll langem Rohr bringt man eine kleine Menge trocknes Silbernitrit (das Doppelte vom Gewicht des Jodürs), das man mit seinem gleichen Volum feinen, weissen Sandes innig verrieben hat. Man fügt nun das Jodür hinzu, wartet einige Augenblicke, bis die von lebhafter Wärmeentwickelung begleitete Reaction eingetreten, destillirt darauf über freier Flamme ohne Kühler ab und fängt das Destillat in einem engen Proberöhrchen auf. Man erhält ein aus mehreren Tropfen bestehendes Destillat, welches die characteristischen Reactionen mit grösster Schärfe zeigt.

Belegversuche.

A. Primäre Reihe.

I. 0.3 Gr. Jodmethyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0.6 Gr. $AgNO_2$ destillirt. Das aus etwa 4 Tropfen bestehende Destillat wurde mit ca. dem 3fachen Volum einer Auflösung von Kaliumnitrit in concentrirter Kalilauge geschüttelt, die Flüssigkeit mit etwas Wasser verdünnt und verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die ersten Tropfen bewirkten eine intensiv dunkelrothe Färbung; durch weiteren Zusatz verschwand dieselbe, und die farblose Flüssigkeit gab nun, mit Kali versetzt, wieder die rothe Färbung, die sich durch abwechselnden Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft aufheben und wiederherstellen liess. Das Jodür war also in der augenfälligsten Weise als ein primäres characterisirt.

II. 0.3 Gr. Jodäthyl, mit 0.6 Gr. $AgNO_2$ behandelt, gaben genau dieselbe Reaction.

Digitized by Google

III. 0.3 Gr. normales Jodpropyl gab genau dieselbe Reaction.

IV. 0.3 Gr. primäres Isobutyljodür gab unter merklicher Isobutylenentwickelung ein geringes Destillat, das die Reaction eben noch deutlich, aber nicht schön zeigte. 0.5 Gr. gaben dagegen die Reaction in vollkommen scharfer Weise.

B. Secundäre Reihe.

I. 0.3 Gr. secundäres Jodpropyl wurden in der beschriebenen Weise mit 0.6 Gr. Silbernitrit destillirt und das Destillat mit der Auflösung von Kaliumnitrit in Kalilauge geschüttelt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nahm die Flüssigkeit sogleich eine tiefblaue Farbe an, die auf Zusatz von Kalilauge sich nicht veränderte. Durch Schütteln mit Chloroform wurde die wässrige Lösung entfärbt, und das Chloroform sank als tiefblaue Schicht zu Boden. Noch brillanter gestaltete sich der Versuch bei Anwendung von 0.5 Gr. Isopropyljodid. Hier konnte man die Abscheidung des blauen, halbfesten, beim Erkalten erstarrenden Propylpseudonitrols deutlich beobachten. Das Jodür hatte sich also in der unzweifelhaftesten Weise als ein secundäres zu erkennen gegeben.

II. 0.5 Gr. secundäres Jodbutyl (aus Erythrit) gaben (unter Entwickelung von etwas Butylen) genau dieselbe Reaction. Es empfiehlt sich hierbei, will man die Abscheidung des Pseudonitrols gut beobachten, den nach dem Schütteln auf der Lauge schwimmenden Oeltropfen mit einer Capillarpipette abzuheben und zu entfernen.

C. Tertiäre Reihe.

0.5 Gr. tertiäres Jodbutyl (dargestellt durch Einleiten von Isobutylen in rauchende Jodwasserstoffsäure und Reinigung des Produktes durch Rectification) gaben, mit 1 Gr. Silbernitrit destillirt, unter Entwickelung von Isobutylen, ein durch etwas Jod gefärbtes Destillat. Dasselbe wurde mit der Kali-Kaliumnitritlösung geschüttelt, Schwefelsäure zugefügt und die durch abgeschiedenes Jod sich dunkel färbende Lösung mit Kalilauge versetzt. Es wurde sofort eine farblose Lösung erhalten. Der Versuch, mit 1 Gr. Jodür wiederholt, ergab genau dasselbe Resultat. Es zeigte also der Versuch in augenfälligster Weise, dass man es weder mit einem secundären noch primären Jodür zu thun hatte.

Da andere secundäre und tertiäre Jodüre nicht in unserem Besitze sind, so haben wir weitere Versuche noch nicht angestellt, zweifeln indessn nach obigen Erfahrungen nicht, dass solche dieselben Ergebnisse liefern würden. Sehr dankbar werden wir denjenigen Fachgenossen sein, die, im Besitze anderer, namentlich secundärer oder tertiärer Jodüre, uns Proben davon zur Untersuchung übersenden wollten.

Wir wollen noch hinzufügen, dass man bei den kohlenstoffrei-

Digitized by Google

cheren Verbindungen, da deren Nitroderivate, wie die Nitrobutane und das Nitropentan, nur schwach saure Eigenschaften besitzen, das Schütteln mit der Kaliumnitrit-Kalilösung etwas längere Zeit (ungefähr eine Minute) fortsetzen muss, während bei den ersten Gliedern, (Methyl-, Aethyl- und Propylreihe) das Destillat nur wenige Secunden mit der Lauge geschüttelt zu werden braucht.

Dass die Reaction auf andere Alkoholjodüre, als solche der Reihe $C_nH_{2n+1}J$ anwendbar ist, ist vor der Hand nicht erwiesen und erscheint jedenfalls zweifelhaft; in der aromatischen Reihe ist sie nicht anwendbar, da Benzyljodür mit Silbernitrit unter Entwickelung von NO ein stickstofffreies Destillat liefert.

Die beschriebenen Versuche setzen uns in den Stand, unter Anwendung von nur $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gr. eines Jodürs der Reihe $C_nH_{2n+1}J$, in wenigen Minuten mit aller Schärfe die Frage zu entscheiden, ob dasselbe ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthält. Da nun die Umwandlung der Alkohole in Jodüre eine fast quantitativ glatte ist, und, wegen des hohen Atomgewichts des Jods, $\frac{1}{2}$ Gr. Jodür sich meist aus einer viel kleineren Menge Alkohol bildet, so lässt sich leicht ermessen, mit welch' geringen Mengen eines Alkoholes man künftig im Stande sein wird, denselben mit Schärfe in Bezug auf seine Zugehörigkeit zu einer der 3 Alkoholklassen zu characterisiren.

---

438. Paul Jannasch und A. Dieckmann: Ueber Aethyltoluol.

(Eingegangen am 13. November.)

Im weiteren Zusammenhang mit der Darstellung und dem Studium reiner Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, womit der eine von uns seit einiger Zeit beschäftigt, erschien der synthetische Aufbau des Aethyltoluols aus Parabromtoluol als eine der zunächst vorzunehmenden Untersuchungen. Im Folgenden erlauben wir uns, die vorläufigen Ergebnisse dieser Arbeit zur Mittheilung zu bringen.

Die Synthese des Aethyltoluols aus Parabromtoluol, Jodäthyl und Natrium geschah unter den als bekannt vorauszusetzenden Verhältnissen. Die Reaction verläuft vielleicht etwas träger, als die bei der Einführung von Methyl, im Uebrigen beobachtet man eben die gewöhnlichen, solchen Synthesen eigenen Erscheinungen. Als Lösungsmittel kam, gemäss den bei der Synthese des Paraxylol (Annalen Chem. Pharm. 171, 79) gemachten Erfahrungen, wiederum reines Benzol in Anwendung. Vor Allem muss man es vermeiden, irgendwie grössere Mengen von Parabromtoluol auf einmal zu zersetzen; man vermindert damit die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ganz wesentlich, während durchschnittlich ein ungleich günstigeres Resultat erzielt wird, sobald man sich mit Quantitäten von 25 bis 30 Gr. begnügt.

Digitized by Google

Unsere Hoffnung, entsprechend dem Paramethyltoluol, ein krystallisirtes, höher schmelzendes Paraaethyltoluol zu gewinnen, ging nicht in Erfüllung; das reine Aethyltoluol ist eine auch in Kältemischungen nicht erstarrende Flüssigkeit. Der Siedepunkt wurde, aber erst nach sehr häufig wiederholter Destillation, schliesslich constant bei 161—162° gefunden. Wir hielten es indessen trotzdem für rathsam und nothwendig, einen positiven Beweis von der Reinheit, resp. dem Freisein unsers Kohlenwasserstoffs von Isomeren dadurch zu geben, dass wir einen Theil desselben der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unterwarfen, die gebildete Paratoluolsäure mit Doppelspathpulver sättigten und uns überzeugten, dass auch die letzte, über Schwefelsäure eingetrocknete Mutterlauge einzig und allein die charakteristischen Formen des paratoluylsauren Kalkes zurückliess.

Mit rauchender Salpetersäure in der Kälte unter den gewöhnlichen Bedingungen behandelt, liefert das Aethyltoluol eine ölige Flüssigkeit. Ueber Schwefelsäure zur Entwässerung gestellt, scheiden sich sehr bald aus derselben klare, compakte, monokline Säulen, oder unter Umständen prachtvolle, grosse Tafeln in beträchtlicher Menge aus. In siedendem Alkohol ist diese von anhaftendem Oel sauber ausgepresste Verbindung leicht löslich, weniger in kaltem. Sie krystallisirt daraus in schönen Tafelkrystallen, die, oberflächlich betrachtet, wie Rhomboëder aussehen, den Combinationen zu Folge aber wohl dem monoklinen System angehören. Beim raschen Auskrystalliren erscheinen sie matt und undurchsichtig, weil sich alsdann vereinzelte kleinere Formen zu grösseren Complexen zusammenschieben, bei recht vorsichtig gebildeter Krystallisation treten die Individuen mehr isolirt und in ungewöhnlich grossen Exemplaren auf. Die Krystalle schmelzen bei 52°.

Eine volumetrische Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes lieferte folgende Zahlen:

0.2032 Grm. gaben 24.5 CC. N bei einem Barometerstande von 756^{mm} und einer Temperatur von 17°, entsprechend 0.028265 Grm. N, = 13.90 pCt. Berechnet auf $C^7 H^5 . C^2 H^5 (NO^2)^2$ = 13.33 pCt.

Von dem weiter oben erwähnten Oel, welches auch nach längerem Verweilen in einer Kältemischung keine Krystalle mehr lieferte, wurde ebenfalls eine volumetrische Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0.2943 Grm. gaben 35.5 CC. N bei einem Barometerstande von 747^{mm} und einer Temperatur von 20°, entsprechend 0.039884 Grm. N = 13.55 pCt. — Die Formel $C^9 H^{10} (NO^2)^2$ verlangt 13.33 pCt. N.

Dieser Bestimmung zufolge muss das die krystallisirte Verbindung begleitende Oel als eine isomere Dinitroverbindung aufgefasst werden.

Es giebt also das Aethyltoluol beim Nitriren mit kalter Salpetersäure unter den gewöhnlichen Bedingungen zwei isomere Dinitroverbindungen, verhält sich demnach hierbei analog dem Paramethyltoluol,

Digitized by Google

nur mit dem Unterschiede, dass die Dinitroverbindungen des letzteren beide krystallisiren.

Beide Dinitroäthylverbindungen geben, mit Salpeterschwefelsäure weiter nitrirt, dieselbe bei 92° schmelzende Trinitroverbindung [1]), ohne dass den aus der einen oder der anderen Verbindung erhaltenen Krystallen ein öliger Körper beigemengt wäre, welchen man immer als unangenehme Beigabe sich bilden sieht, sowie man den Kohlenwasserstoff direct mit dem Säuregemisch behandelt. Durch blosses Abpressen dieses Oeles verringert man die Ausbeute an krystallisirter Trinitroverbindung auf ein Minimum; weit reichlicher aber fällt die Menge aus, wenn man das Oel mit kleinen Mengen von Alkohol auszieht. Am vortheilhaftesten indess bleibt immer die Darstellung der Trinitroverbindung von einer der Dinitroverbindungen aus, resp. von deren Gemengen. Man kann sich so leicht grosse Mengen davon verschaffen. — Die erhaltene Trinitroverbindung ist in kaltem Alkohol schwer löslich, weit leichter in kochendem, und krystallisirt daraus in kurzen, harten, sternförmig gelagerten Prismen.

Bei der volumetrischen Stickstoff-Bestimmung der Trinitroverbindung gaben 0.1950 Grm. 29 CC. N bei einem Barometerstande von 749^{mm} und einer Temperatur von 22°, entsprechend 0.032348 Grm. N = 16.38 pCt.

Die Formel $C^9H^9(NO^2)^3$ verlangt = 16.47 pCt.

Eine Verbrennung der Verbindung lieferte folgende Zahlen: 0.2232 Grm. gaben 0.3521 CO^2 = 0.0960 Grm. C = 43.02 pCt. und 0.0870 Grm. H^2O = 0.00966 Grm. H = 4.32 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $C^9H^9(NO^2)^2$ verlangt 42.35 pCt. C und 3.53 pCt. H.

Wir gedenken ein eingehenderes Studium der Derivate des Aethyltoluols fortzusetzen, und werden unsere Aufmerksamkeit zuvörderst den Monosubstituten desselben zuwenden, der Sulfosäure, der Mononitro-, Monoamido- und der Monobromverbindung.

Göttingen, im November 1874.

---

439. W. Müller (Perleberg): Die Reduction der Metalloxyde durch Wasserstoff und die Anwendung derselben für die Unterscheidung und quantitative Bestimmung der Metalle.

(Eingegangen am 13. November.)

In einer früher [2]) veröffentlichten Reihe von Versuchen hatte ich gefunden, dass die Reduction der Oxyde vom Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Antimon, Arsen, Zinn, Nickel, Kobalt,

---

[1]) Ann. 136, 314.

[2]) Poggdff. Ann. 136, 51.

Digitized by Google

Eisen und Mangan durch Wasserstoff in einer bestimmten Abhängigkeit zu der Temperatur steht, insofern jedes Oxyd von einem gewissen Wärmegrad an aufwärts die Einwirkung des Wasserstoffs deutlich erkennen lässt. Dieser Wärmegrad, bei demselben Oxyde in allen Versuchen constant befunden, war für jedes einzelne unter den untersuchten ein anderer und liess sogar verschiedene Modificationen desselben Oxyds — beim Zinn und beim Quecksilber — von einander unterscheiden.

Im Anschluss hieran ist nun versucht worden, wie weit es möglich ist, durch Festhalten der Temperatur auf einer bestimmten Höhe in einem Gemenge mehrerer Oxyde die einzelnen Bestandtheile desselben quantitativ zu bestimmen.

Die Reduction wurde wie früher in einer knieförmig gebogenen Gasröhre ausgeführt, deren kurzer zugeschmolzener Schenkel das Oxyd enthielt und in einem Sand- oder Paraffinbade erwärmt wurde, während der zweite offene Schenkel durch Quecksilber oder Wasser abgesperrt war. $\frac{1}{4}$ Kubikctm. verschwundenen Wasserstoffs, gleichwerthig mit weniger als $\frac{1}{3}$ Milligramm Sauerstoff, war so leicht zu beobachten.

Bei sämmtlichen Oxyden wurde die auffallende Thatsache wahrgenommen, dass nach einiger Zeit — in einem Falle z. B. nach einer Stunde — die Reduction erheblich abgeschwächt wurde, sodass trotz der jetzt vorhandenen kleineren Menge an Oxyd ein erheblich geringerer Procentsatz von Sauerstoff in derselben Zeit an den Wasserstoff abgegeben wird. Diese Abschwächung des Reductionsprocesses hat nicht ihre Ursache in einer molekularen Veränderung der Oxyde durch die Wärme, bei längerem Erhitzen derselben vor der Reduction bleibt der Verlauf des Processes unverändert, nicht in einer Veränderung des Wasserstoffs, denn eine von immer neuem Wasserstoff durchströmte, das Oxyd fassende Kugelröhre zeigt dasselbe Verhalten, auch nicht in dem dem Oxyd durch die Reduction beigemischten Metall, weil Quecksilberoxyd, dessen Metall sich entfernt von dem Oxyd absetzte, die Erscheinung ebenfalls sehr deutlich erkennen liess. Da eine höhere Temperatur zur Entfernung des letzten Restes an Sauerstoff nicht erforderlich ist, so wurde ich zu der Annahme geführt, dass bei derselben absoluten Entfernung von Sauerstoff und Metall im Oxyd durch die Reductionsbewegung benachbarter Theilchen eine Gruppirung der beiden Elemente erfolgt, die den Eintritt des Wasserstoffs erschwert.

Die Erscheinung ist übrigens weiter verbreitet. Nach der Beobachtung von L. Bell[1]) nimmt die Reduction der Metalloxyde durch Kohlenoxyd einen ähnlichen Verlauf. H. Rose hebt in seinem Hand-

[1]) Chem. News, 28, 258 u. 267.

Digitized by Google

buche bei der Scheidung von Kobalt und Mangan durch Reduction des Chlorkobalts mit Wasserstoff die grosse Schwierigkeit hervor, das Ende der Reduction herbeizuführen. Auch scheint mir das Verhalten vom Zink, Kupfer, Zinn, Blei, Quecksilber beim Erhitzen an der Luft, die Schwierigkeit, den letzten Rest von Metall in Oxyd überzuführen eine verwandte Erscheinung zu sein.

Weil nun die Reduction eine lange Zeit in Anspruch nimmt, so war zu untersuchen, ob nicht durch lange fortgesetztes Erhitzen der Oxyde unterhalb ihrer Reductionstemperatur eine bemerkenswerthe Menge von Wasserstoff aufgenommen würde. Kupferoxyd wurde 14 Stunden lang 50° unter jener Temperatur, Bleioxyd 100° unter derselben mehrere Tage hindurch mit Wasserstoff erhitzt ohne irgend eine Einwirkung. Also sind die Oxyde bei dieser Temperatur als unzersetzbar anzusehen; beim Erhitzen bis in die Nähe des Reductionspunktes dagegen zeigte sich bei stundenlanger Beobachtung eine Abnahme des Wasserstoffs, die mit dem Steigen der Temperatur mehr und mehr zunahm, bis sie am Reductionspunkte, im Bereiche einer Temperaturzunahme von wenigen Graden, sich derart steigerte, dass die aufsteigende Bewegung des Sperrwassers deutlich sichtbar wurde. Es tritt somit eine gewisse Analogie mit den Phänomenen des Siedens und der Zersetzung durch Wärme hervor. Dort zeigt sich eine mit steigender Temperatur zunehmende Verdunstung und Dissociation vorausgehend, hier die ebenso zunehmende langsame Reduction.

Weil indessen eine erhebliche Einwirkung erst nahe am Reductionspunkte stattfindet, so blieb die Bestimmung der Oxyde nach dem bezeichneten Verfahren eine mögliche, und so wurde die Prüfung der einzelnen Bestimmungen vorgenommen.

Das Gemenge der Oxyde wurde erhalten entweder durch Fällung aus den gemischten Lösungen, oder durch Eindampfen und Glühen der salpetersauren Salze. Das Erhitzen in der Versuchsröhre geschieht am besten mit Hülfe eines Thermoregulators im Sandbade; es macht in den meisten Fällen durchaus keine Schwierigkeit, da die Reductionstemperaturen weit von einander abstehen. Der Versuch ist beendigt, wenn der Stand des Sperrwassers constant gefunden ist, das zeitweise Notiren desselben die einzige Arbeit dabei.

Das Ergebniss der einzelnen Versuche war nun folgendes:

1) Kupfer und Zink. Ende des Versuchs nach 5 Stunden, gefunden 0.034 Grm. Sauerstoff des Kupferoxyds, die Rechnung verlangt 0.0338 Grm.

2) Kupfer und Silber. Dauer des Versuchs 45 Stunden, gefunden 20.9 statt 20.5 Milligramm.

3) Kupfer und Wismuth. Dauer des Versuchs 26 Stunden, gefunden 20.2 statt 20 Milligramm.

Digitized by Google

4) Kupfer und Cadmium. Dauer des Versuchs 22 Stunden, gefunden 28.4 statt 28.5 Milligramm.

5) Kupfer und Blei. Dauer des Versuchs 45 Stunden, gefunden 19.2 statt 18.8 Milligramm.

6) Kupfer und Zinn. Dauer des Versuchs 9 Stunden, gefunden 12.3 statt 12.4 Mgr.

7) Silber und Eisen sind nicht zu bestimmen, vielleicht treten ihre Oxyde zu einer chemischen Verbindung zusammen.

8) Silber und Blei waren nicht zu bestimmen.

9) Arsen und Antimon desgleichen.

10) Quecksilber und Eisen. Dauer des Versuchs 25 Stunden, gefunden 19,6 statt 20.5 Milligramm.

11) Kupfer, Eisen und Zink. Dauer des Versuchs 10 und 26 Stunden, gefunden 17.5 statt 17.6 und 16.8 statt 16.0 Milligramm.

12) Kupfer, Cadmium und Zink. Dauer des Versuchs 12 und 2½ Stunden. Gefunden 24.2 statt 25.2 und 11.2 statt 10.9 Milligr.

13) Kupfer, Zinn, Blei und Zink konnten nicht alle neben einander bestimmt werden, wohl aber die Combinationen Kupfer, Zinn, Zink und Kupfer, Blei, Zink.

14) Kupfer, Mangan, Eisen und Zink. Die Bestimmungsmethode erwies sich hier unbrauchbar.

Die meisten der versuchten Analysen haben sich somit ausführbar erwiesen, und es ergiebt sich aus denselben daher auch noch das theoretisch wichtige Resultat, dass die Oxyde, auch wenn sie aus einer Lösung gemeinschaftlich niedergeschlagen wurden, doch als unverbunden neben einander gelagert anzusehen sind.

---

440. W. Heintz: Bemerkungen zu der Mittheilung von N. Sokoloff und P. Latschinoff[1]) über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton.

(Eingegangen am 14. November.)

Die in der Ueberschrift genannte Mittheilung an die chemische Gesellschaft hat mich dadurch erfreut, dass die Verfasser meine Entdeckungen vollständig bestätigen. Nur in einem Punkte weichen ihre Angaben von den meinigen wesentlich ab. Sie zeihen mich eines Irrthums, und dies veranlasst mich zu einigen Bemerkungen.

N. Sokoloff und P. Latschinoff meinen, ich hätte Mesityloxyd für Diacetonamin gehalten. Es ist dies eine starke Zumuthung. Meine inzwischen erschienene ausführliche Abhandlung[2]) wird sie

---

[1]) Diese Berichte VII, S. 1384.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 174, 133.

Digitized by Google

anders belehren. Wenn die ätherische Lösung des Zersetzungspropukts des reinen schwefelsauren Diacetonamins durch Natronhydrat beim Verdunsten im Wasserstoffstrom unter Mitwirkung verminderten Luftdrucks und bei einer Temperatur, welche bis 30° C. stieg, einen Rückstand liess, der 11.87 pCt. Stickstoff enthielt, so kann das nicht Mesityloxyd gewesen sein.

Aus den dort angegebenen Thatsachen geht andererseits hervor, dass die Schilderung der Zersetzbarkeit des Diacetonamins, wie sie die Verfasser obiger Mittheilung (S. 1387) geben, dem Thatsächlichen wenig entspricht. Die Basis soll sich nach ihnen im freien Zustande augenblicklich, selbst in der Kälte, in Ammoniak und Mesityloxyd zersetzen. Sie fügen freilich hinzu, „obgleich dieser Zersetzung nicht die ganze Quantität derselben unterliegt."

Danach scheint es, als wäre nach der Ansicht von N. Sokoloff und P. Latschinoff die Basis sofort nach der Abscheidung bis auf einen kleinen Theil in jene Körper zerlegt. Dass die Zersetzung in der Kälte nur sehr langsam sich fortsetzt, geht aus meiner Abhandlung mit Sicherheit hervor. Ich [1]) habe sogar nachgewiesen, dass die Basis destillirbar ist, wenn auch nicht ohne Zersetzung; denn es ist mir gelungen, aus dem Destillat der möglichst reinen Basis das reine schwefelsaure Salz und die so charakteristische Platinverbindung wieder darzustellen.

Wenn sich in diesem Falle die Verbindung, wie N. Sokoloff und P. Latschinoff meinen, ganz in Ammoniak und Mesityloxyd zerlegt hätte, so würde die von ihnen beobachtete Wiederbildung der Basis aus diesen Produkten schwerlich in merklichem Grade stattgefunden haben, weil Wasser nicht vorhanden war und die Beobachtung von N. Sokoloff und P. Latschinoff nur so weit geht, dass dieser Vorgang bei Anwesenheit von Wasser stattfindet. Sollte sich aber herausstellen, dass auch trocknes Ammoniak sich direct mit Mesityloxyd zu Diacetonamin verbindet, dann wäre der Vorgang der Spaltung dieser Basis in jene Körper der Dissociation des Salmiaks durch Hitze zu vergleichen. Wie man diesen sublimirbar nennt, so dürfte jene Basis als destillirbar bezeichnet werden.

Frappirt hat mich, dass N. Sokoloff und P. Latschinoff das Recht zu haben meinen, die drei von mir entdeckten Acetonbasen, über welche sie sich erst nach Kenntnissnahme meiner sieben Monate früher der königlichen Akademie zu Berlin gemachten Mittheilung äussern, zu benennen, ohne einen Grund dafür anzugeben, dass sie die von mir gewählten Namen verwerfen. Dass sie glauben, dass das Diacetonamin besser Diacetonhydramin, das Triacetonamin besser Triacetonhydramin und das Acetonin besser Triacetonamin zu nennen

[1]) a. a. O. S. 156.

Digitized by Google

sei, kann man als individuelle Ansicht gelten lassen. Dieser Glaube schliesst aber keinen Beweis dafür ein, dass die von dem ersten Entdecker gewählten Namen verlassen werden müssen, trotz der Gefahr, welche durch die dadurch erzeugte Namenverwirrung entstehen könnte. Er giebt also kein Recht, die von mir gegebenen Namen zu ändern.

Ich meinerseits habe einen der Namen, welche ich gewählt, leider umändern müssen, um einer solchen Namenverwirrung zu entgehen. Die in meiner Mittheilung an die Academie Acetonin genannte Basis musste einen anderen Namen bekommen, weil ich mich, wie in meiner ausführlichen Abhandlung (S. 143 Anm.) erwähnt, überzeugt habe, dass trotz der Unrichtigkeit der Angaben von Staedeler nach den Untersuchungen von E. Mulder ein Acetonin von der Zusammensetzung der Staedeler'schen Acetonbasis existiren muss. Ich habe daher die von mir zuerst Acetonin genannte Basis neuerdings Dehydrotriacetonamin genannt, weil sie entschieden aus dem Triacetonamin durch Wasserentziehung entsteht.

Die von mir nun gewählten Namen scheinen mir viel passender, als die von N. Sokoloff und P. Latschinoff angenommenen. Ich werde sie daher auch ferner benutzen. Beispielsweise kann der Name Triacetonhydramin zu dem Irrthum verleiten, dass diese Basis aus dem Triacetonamin von N. Sokoloff und P. Latschinoff durch Wasseraufnahme entstehe, was weder nachgewiesen noch auch irgend wahrscheinlich ist. Was hat es ferner für einen Sinn, für die aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak entstehende Basis den Namen Diacetonhydramin zu wählen, während eine Dehydroverbindung dieser Basis gar nicht bekannt ist und zufolge der Zersetzbarkeit derselben schwerlich je daraus wird erhalten werden können.

Am Schluss ihrer Mittheilung reserviren sich N. Sokoloff und P. Latschinoff das Studium der Wirkung des Ammoniaks, ebenso des Alkohols und Lichts auf das Platinsalz des Diacetonamins. In Bezug auf die durch letztere Agentien hervorgebrachte Metamorphose finden sie Aufklärung in meiner ausführlichen Abhandlung (S. 163), welche ihnen ebenso bei Förderung ihrer weiteren Arbeiten zur Disposition steht, wie meine erste Mittheilung vor Publication ihrer bisher erhaltenen Resultate.

Die meisten der Angaben von N. Sokoloff und P. Latschinoff, welche über die meinigen hinausgehen, vermag ich zu bestätigen. In kürzester Frist hoffe ich aber in der Lage zu sein, einige derselben erweitern zu können.

Halle, den 13. November 1874.

Digitized by Google

441. Ernst Schmidt: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 14. November.)

In der letzten Nummer dieser Berichte, in welcher ich gelegentlich einer Notiz über Chrysen auf einige Bemerkungen von Herrn Graebe, bezüglich einer vor Kurzem von mir veröffentlichten Arbeit über Anthracen und Chrysen, zurückkomme, fühlt sich Hr. Liebermann zu einer Erwiderung veranlasst, in welcher er seinerseits nochmals auf das Ungehörige einer derartigen Publication hinweist, in welcher seiner Ansicht nach sich nur in zwei Punkten, nämlich der Darstellung und Charakterisirung des Dibromchrysens und dem Schmelzpunkte des Chrysochinons Differenzen zeigen, im Uebrigen aber alle Angaben die seiner Arbeit bestätigen.

Bei einem Vergleich der beiden Arbeiten dürfte es sich indessen ohne Weiteres ergeben, dass, abgesehen von der bis dahin kaum erwähnten Verbindung des Dinitroanthrachinons mit Chrysen, welche ich als Ausgangsmaterial meiner Untersuchungen wählte, meine Mittheilungen zahlreiche Daten enthalten, welche dieselben nicht lediglich als eine Bestätigung früherer Angaben, sondern als einen neuen Beitrag zur Kenntniss dieses Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate charakterisiren. Es dürfte sich ferner dabei herausstellen, dass da, wo ich frühere Versuche, nicht nur Hrn. Liebermann's, sondern auch anderer Forscher, wie beispielsweise Laurent's, welcher mit unreinem Material arbeitete, wiederholte, stets in gebührender Weise der Priorität und den Verdiensten derselben Rechnung getragen habe, ohne im entferntesten irgend etwas aus dem Auge zu lassen, was zur Wahrung derselben erforderlich sein konnte.

Eine Wiederholung von Angaben, wenn sie in derartiger Weise behufs weiterer Charakterisirung der betreffenden Körper neben einer Reihe bisher nicht angestellter Versuche ausgeführt wird, schliesst sicherlich Nichts in sich, was solche Angriffe motiviren könnte.

Trotzdem Hr. Liebermann erklärt, dass die gelbe, das Chrysen in hartnäckiger Weise verunreinigende Substanz bei der Bildung der Derivate zerstört werde, und obschon er von Neuem anführt, dass so das weisse Chrysen die Derivate in völlig gleichem Maasse hervorbringt, wie das gelbe, mit welchem die bezüglichen Versuche seinerseits ausgeführt wurden, halte ich auch jetzt noch, ebenso wie damals bei Anstellung meiner Versuche, eine theilweise Wiederholung der früheren Angaben für geboten, da in Ermangelung experimenteller Beweise es mir nicht wahrscheinlich ist, dass jene gelbe Verunreinigung ausser durch die das Chrysen in alkoholischer Lösung kaum angreifende Salpetersäure, auch noch durch andere, dasselbe gleichzeitig umwandelnde Agentien, unbeschadet der Reinheit der resultirenden Präparate, zerstört werden könne.

Digitized by Google

Wenn Hr. Liebermann für die Kenntniss und Darstellung des weissen Chrysens die Priorität in Anspruch nimmt, so erlaube ich mir darauf zu bemerken, dass ich ihm dieselbe überhaupt nie streitig gemacht habe, sondern ausdrücklich in meiner Publication betont habe, dass es Liebermann bereits gelungen sei, die gelbe Farbe des Chrysens durch die Einwirkung gewisser Agentien vollständig zu beseitigen; wohl aber habe ich gezeigt, wie man diesen Kohlenwasserstoff mit Leichtigkeit in grosser Reinheit isoliren kann.

Zu welchem Behuf schliesslich Hr. Liebermann einen Irrthum meinerseits, in welchen ich leider verfiel, indem ich, vertrauend den Mittheilungen von Bolley und Tuchschmidt[1]), den von diesen Forschern als Mononitroanthracen beschriebenen Körper nach Ausführung einer Stickstoffbestimmung als solchen ansah und in Folge dessen den sich davon ableitenden Kohlenwasserstoff als ein isomeres Anthracen betrachtete, nochmals erörtert, trotzdem ich die Ursachen desselben weitläufig bereits mehrfach auseinander gesetzt habe[2]), das lasse ich selbstredend dahingestellt.

Halle a. d. S., am 12. November 1874.

---

442. Eugen Sell: Ueber die Anwendung des Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichtes zu photographischen Zwecken.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Um die Vereinigung des Chlors mit dem Wasserstoff unter dem Einfluss eines an chemischen Strahlen reichen Lichtes zur Anschauung zu bringen, bedient man sich in der Vorlesung eines Glascylinders, der mit einem Gemenge von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Stickoxyd erfüllt ist, welches man entzündet und mit dem hierbei auftretenden Licht die Chlorknallgaskugeln bestrahlen lässt.

Dass dieses Licht auch zu photographischen Zwecken verwendbar sein würde, wenn man es von längerer Dauer herstellen könne, war ein Gedanke, der mich zur Construction einer Lampe veranlasste, welche die bis jetzt zur Photographie verwandten künstlichen Lichtquellen vortheilhaft ersetzt. Ein kleines, kugelförmiges Glasgefäss enthält den Schwefelkohlenstoff, der durch einen Docht zum Brenner in die Höhe gesaugt wird. Um die kleine Kugel ist eine grössere geblasen. Der Zwischenraum zwischen beiden wird mit kaltem Wasser gefüllt, das die Abkühlung des Schwefelkohlenstoffs bezweckt.

Der Brenner ist ein gewöhnlicher Wild- und Wessel-Brenner, durch den in der Mitte ein rechtwinkelig gebogenes, mit Hahn versehenes Rohr geht, das das Stickoxyd aus einem Glasgasometer zuführt.

---

[1]) Diese Berichte III, S. 811.
[2]) Diese Berichte VII, S. 200 u. Journ. f. pr. Chem. 1874, S. 244.

Digitized by Google

Das Stickoxyd, welches für die photographischen Zwecke sehr rein sein muss, stelle ich in bekannter Weise aus Eisenchlorür, Kaliumnitrat und Chlorwasserstoffsäure dar. Entzündet man den Schwefelkohlenstoff (was ohne jede Gefahr geschehen kann) und lässt das Stickoxyd zuströmen, so gelingt es bei gehöriger Regulirung des Gasstromes und der Dochthöhe eine sehr schöne weisse Flamme von grosser Intensität herzustellen, deren spectralanalytische Untersuchung, auf welche ich übrigens zurückkommen werde, besonders Licht von der Brechbarkeit der blauen, violetten und ultravioletten Strahlen herausstellt. Mit diesem Licht habe ich unter Beihülfe des Hrn. Otto Müller Photographien ausgeführt, die bei verhältnissmässig kurzer Expositionszeit in Bezug auf Feinheit in der Vertheilung des Lichtes und Schattens nichts zu wünschen übrig lassen.

Mit der Redaction dieses Vortrags beschäftigt, den ich in der Sitzung der Gesellschaft am 9. November d. J. gehalten habe, kommen mir die *Comptes rendus* von demselben Datum in die Hände, und ersehe ich aus denselben, dass die HH. Delachanal und Mermet[1]) sich in dem Laboratorium des Hrn. Dumas mit der Herstellung desselben Lichtes zu photographischen Zwecken beschäftigt haben. Die von diesen Herren erhaltenen photographischen Resultate stimmen völlig mit den meinigen überein. Die von ihnen benutzte Lampe ist in den Einzelheiten ihrer Construction von der meinigen verschieden.

Es ist diesen Herren wahrscheinlich unbekannt geblieben, dass ich schon am 10. October des Jahres 1873 meine oben beschriebene Lampe in England zu photographischen Zwecken sub No. 3288 habe patentiren lassen, eine Thatsache, welche meine Priorität in Bezug auf die Anwendung des Stickoxydschwefelkohlenstofflichtes ausser Zweifel setzt.

Correspondenzen.

443. Rud. Biedermann und H. Römer: Bericht über den chemischen Theil der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Breslau.

Mit echt „schlesischer Gastfreundschaft“ — ein Begriff, der fürwahr kein leerer Schall ist! — hat die alte Wratislawia die nach Tausenden zählenden Mitglieder der 47. Naturforscher-Versammlung vom 18. bis 24. September in ihre Mauern aufgenommen. Der Hauptzweck der Versammlung, wie er in der Eröffnungsrede von dem ersten Geschäftsführer, dem ehrwürdigen Geheimrath Löwig, im Sinne des

[1]) Compt. rend. t. LXXIX, No. 19, 9. Nov. 1874, p. 1078.

Digitized by Google

Stifters formulirt wurde: „persönliche Bekanntschaft, mündlicher Austausch der Ideen, gegenseitige Belehrung, Ausgleich wissenschaftlicher Differenzen und Hervorrufung neuer Keime zur Fortentwickelung der Wissenschaft", ist sicher in vollem Maasse erreicht worden. Dazu kommt, dass auch das überaus herzliche und verständnissvolle Entgegenkommen von Seiten der Behörden und der Bürgerschaft der Stadt Breslau, von Seiten der naturwissenschaftlichen, ärztlichen und künstlerischen Vereine und Corporationen, sowie der Grossindustriellen des Landes, einem Jeden, der das Glück hatte, an der Versammlung Theil zu nehmen, stets in dankbarer Erinnerung bleiben wird.

In der Rede, mit der er die Versammlung inaugurirte, hob Hr. Prof. Löwig hervor, dass vor einundvierzig Jahren die Versammlung bereits schon einmal in Breslau getagt habe, und er zeigte, dass die seit 1833 verflossene Periode einen gleich langen Zeitraum vor diesem Jahre in Bezug auf Grossartigkeit der wissenschaftlichen Forschung durchaus nicht zu verdunkeln vermöge. Der Redner lenkte sodann die Aufmerksamkeit auf einen Mann dieser früheren Periode, dessen Genie wir die Entdeckung eines der grössten Naturgesetze verdanken, dessen Verdienst aber bei seinen Lebzeiten wenig gewürdigt wurde, und selbst bis heute nicht den gebührenden Zoll der Bewunderung empfangen hat, auf Jeremias Benjamin Richter, den Entdecker des Gesetzes der chemischen Proportionen. Um so mehr war hier der Ort, das Verdienst Richter's zu schildern, als derselbe ein geborner Schlesier ist; er ist 1762 zu Hirschberg geboren. Ich enthalte mich indessen einer Analyse des beredten Vortrages, da eine von Hrn. Löwig verfasste und zur Feier der Naturforscher-Versammlung veröffentlichte Denkschrift über J. B. Richter, in welcher das an Kampf und Entsagung reiche Gelehrtenleben dieses „Kepler der Chemie", in eingehender Weise geschildert wird, nicht verfehlen wird, in weitere, besonders chemische Kreise zu dringen. Es sei nur gestattet, einen Satz Richter's anzuführen, der auch heute noch beherzigenswerth ist. Er sagt: „Unsere deutschen Chemiker sind nicht geneigt, dem Mathematischen die Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, auch von seinem Standpunkte aus zur Erweiterung des Gebietes der Chemie beitragen zu können. Sie machen qualitative und quantitative Analysen, bedenken aber nicht, welchen Einfluss richtig erforschte quantitative Verhältnisse auf die Entdeckung gesetzmässiger Ordnung haben müssen, und dass nur dadurch allein unsere Kenntnisse wahrhaft erweitert werden können." Wahrlich, die Löwig'sche Schrift und seine Rede zeigen uns, dass Richter uns das Vorbild sein kann von einem Geist, der

„Sucht das vertraute Gesetz in des Zufalls grausenden Wundern,
„Suchet den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht."

Digitized by Google

Nachdem die chemische Section, welche ihre Sitzungen in dem Auditorium des Universitätslaboratoriums abhielt, sich constituirt hatte, wurde Hr. Prof. Landolt zum Präsidenten der ersten Sitzung erwählt.

Zuerst sprach Hr. F. v. Heyden über Salicylsäure, welche er im Grossen nach der von Hrn. Kolbe bekannt gemachten Methode darstellt. Redner hob die eminent antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure hervor und führte zur Erläuterung einige Beispiele an, aus denen hervorging, dass die Säure, in Form von Pulver sowohl, wie als schwache Lösung, die Gährung, Pilzbildung, Verwesung für sehr beträchtliche Zeit absolut verhindert und die vollständige Zerstörung jeglichen Fäulnissgeruchs in kürzester Frist bewirkt. Die Chirurgie und Gynäkologie haben der Anwendung von Salicylsäurepräparaten bereits die erfreulichsten Erfolge zu verdanken.

Sodann machte Hr. E. Schmidt einige Mittheilungen. Zunächst berichtete er über die Oxydationsproducte des Isobutylalkohols. Seine Untersuchungen bestätigen die Angaben des Hrn. Krämer über das dabei stattfindende normale Auftreten des Acetons. Indessen schreibt er die Bildung dieses Körpers dem Zerfallen der gebildeten Isobuttersäure in Aceton, Kohlensäure und Wasser zu, und nicht lediglich der Zersetzung des Isobutylalkohols.

Ferner berichtete Hr. Schmidt über das Methylisopropylketon $\begin{matrix}CH_3\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CO$ (S.-P. 93—94°) und das Diisopropylketon $\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>\!CO$ (S.-P. 125—126°), welche auf seine Veranlassung von Hrn. Münch dargestellt worden sind.

Darauf theilte Derselbe eine Untersuchung über die Sulfosäuren des Naphtylanilins mit, eine Arbeit, die er in Gemeinschaft mit Hrn. B. Schaal unternommen hat.

Wir beschränken uns auf die kurze Erwähnung dieser drei Arbeiten, da dieselben in der vorigen Nummer der „Berichte“ veröffentlicht worden sind.

Schliesslich sprach Hr. Schmidt über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Alkaloide. Strychnin und H_2S liefern in alkoholischer Lösung eine in orangerothen Nadeln krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2S_3$, welche identisch sei mit dem von Hofmann durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf Strychnin dargestellten Körper. Das H_2S_3 in dieser Verbindung scheine direct durch Condensation von 3 Molekülen H_2S unter Abspaltung von Wasserstoff zu entstehen. Dieser Wasserstoff werde anscheinend zur Bildung einer Hydroverbindung verwendet. Brucin, Chinin, Chinchonin, Morphin geben analoge Verbindungen, welche indessen leicht zersetzbar sind und sich deswegen nur schwierig rein darstellen lassen. Ebenso liefern Coniin, Nicotin, sowie eine Reihe anderer Alkaloide schwefelhaltige, noch nicht näher untersuchte Kör-

Digitized by Google

per. Anders scheine sich die Einwirkung des H_2S auf Atropin, Narcotin, Codein zu gestalten, bei welchen sich Schwefel in schön ausgebildeten Krystallen aus der mit H_2S gesättigten alkoholischen Lösung ausscheidet, während vermuthlich wasserstoffreichere Körper in Lösung bleiben.

Hr. K. Heumann sprach sodann über Verbindungen des Quecksilbers und des Kupfers.

Diese Arbeit findet sich in der vorigen Nummer der „Berichte“ S. 1388 und 1390.

Hr. Apotheker Jul. Müller berichtete über das Vorkommen von Brenzkatechin im Harn eines Kindes. Er zeigte den frischen Harn, sowie das aus demselben dargestellte Präparat und bewies die Identität desselben mit Brenzkatechin und die Gegenwart desselben in dem Harn durch Ausführung der diesem Körper eigenthümlichen Reactionen, besonders durch die auf Zusatz von Eisenchlorid eintretende grüne Färbung, welche bei nachherigem Zusatz von Natriumbicarbonat violet wird. Redner fügt hinzu, dass nach den Erfahrungen von Hoppe-Seyler das Vorkommen des Brenzkatechins im Harn seine Ursache in den Kohlenhydraten der Nahrungsmittel habe.

Hr. Landolt zeigte schliesslich einige schöne Vorlesungsversuche, welche in die Reihe der sogenannten umgekehrten Flammen gehören. Dieselben wurden in der Weise angestellt, dass in eine mit Leuchtgas gefüllte Glocke Substanzen, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie die Chlorate des Natriums, Bariums, Strontiums, Salpetersäure, Jodsäure in erwärmtem Zustande mittelst eines am Draht befestigten Pfännchens eingeführt wurden und alsbald in der Leuchtgasatmosphäre nach der Natur der Körper verschiedene Flammen hervorbrachten.

Der zweiten Sectionssitzung am 22. September präsidirte Hr. Prof. von Pebal aus Graz.

Hr. Lunge aus South Shields hielt einen interessanten Vortrag über die neuesten Fortschritte in der Sodafabrikation, wobei besonders englische Etablissements berücksichtigt wurden. Eine detaillirte Statistik und Vorzeigung von Plänen erläuterten den Vortrag. Zunächst wurden von dem Redner einige Abänderungen in der Fabrikation von Schwefelsäure, besonders die Anwendung des Gloverschen Thurmes, der in England allgemein verbreitet ist, und die Verarbeitung kupferhaltiger Pyrite erörtert. Diese haben in England fast alle anderen Schwefelquellen verdrängt; ihre Abbrände werden sowohl auf Kupfer, als auf Eisen verhüttet. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Schwefelsäure-Fabrikation ganz aus dem Kreise der Soda-Fabrikation eliminirt werden wird, da das Hargreaves'sche Verfahren, nach welchem Natriumsulfat durch Einwirkung von schwefliger Säure und Luft auf Chlornatrium erhalten wird, sich völlig bewährt hat und in England bereits in 4 Fabriken im Grossen ausgeführt wird; drei

Digitized by Google

sind im Bau begriffen. In der eigentlichen Soda-Fabrikation herrscht die Leblanc'sche Methode allgemein; nur 2 kleine Fabriken nach dem Ammoniakprocess sind im Bau oder in den ersten Anfängen des Betriebs, aber die Mehrzahl der englischen Fabrikanten hält nichts von dieser Methode. Bei dem gewöhnlichen Verfahren haben sich die rotirenden Sodaöfen durch alle Schwierigkeiten hindurchgekämpft; die Verdrängung der mit Handarbeit betriebenen Sodaöfen ist in England nur eine Frage der Zeit. — In der Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Fabrikation ist die völlige Verdrängung der alten (Braunstein-) Methode noch viel näher bevorstehend; von den neueren Methoden wird diejenige von Dunlop (Umsetzung des Manganchlorürs mit kohlensaurem Kalk durch Wasserdampf von 2 bis 4 Atmosphären Spannung und Erhitzen des gebildeten Mangancarbonats auf 300 bis 400°) nur in der Ursprungsfabrik zu St. Rollox bei Glasgow, aber nicht einmal in der grossen Filiale derselben Fabrik bei Newcastle ausgeführt, wo das Weldon'sche Verfahren im Betrieb ist. Die Quantitäten des in diesem Jahre in England fabricirten Chlorkalks und chlorsauren Kalis (letzteres = 7 Chlorkalk angenommen) sind:

Mit Braunstein gemacht	10000	Tons	à 20 Ctr.
Zu St. Rollox gemacht (meist nach Dunlop)	10000	-	- -
Nach Deacon	5000	-	- -
Nach Weldon's Regenerationsverfahren	60000	-	- -
	85000	Tons	= 1700000 Ctr.

Die Wahl lag von jeher nur zwischen dem Weldon'schen und dem Deacon'schen Verfahren, und man darf jetzt sagen, dass die Entscheidung für das erstere ganz unzweideutig ist. In England sind 12 Fabriken nach Deacon gebaut worden, davon sind 7 schon wieder ganz ausser Betrieb, die übrigen 5 in ganz lückenhaftem Betriebe. Sieben Fabriken haben das Weldon'sche Verfahren wieder eingeführt. Ausserhalb Englands existiren nur 2 Fabriken nach Deacon, beide in Deutschland und erst seit Kurzem in Betrieb. Das Misslingen dieses sonst so schönen und vielversprechenden Verfahrens beruht auf dem allmäligen Aufhören der Wirkung der mit Kupfervitriol getränkten Thonkugeln, welches bis jetzt nicht hat überwunden werden können. — Nach Weldon existiren in England

in Betrieb	32	Fabriken	mit	54	Oxydationsthürmen
im Bau	15	-	-	23	-
	47	-	-	77	-

diese sollen 80000 Tons per Jahr produciren, besitzen aber eine Capacität von 150000 Tons. Projectirt sind weitere 8 bis 9 Fabriken. In Belgien befindet sich eine Fabrik, in Frankreich sind 3 im Bau, eine projectirt; in Deutschland eine oder zwei (die zu Saarau).

Hr. A. Mitscherlich berichtete über eine in diesen Berichten

Digitized by Google

bereits von ihm kurz veröffentlichte Methode der Elementaranalyse[1]), nach welcher durch eine Verbrennung alle Bestandtheile der organischen Körper bestimmt werden können. Hr. Mitscherlich bedient sich bei den Verbrennungen des rothen Quecksilberoxyds, theils in pulverigem, theils in gekörntem Zustande. In letzteren ist das pulverförmige leicht dadurch überzuführen, dass man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure benetzt und diese dann durch Erhitzen wieder austreibt. Das rothe Quecksilberoxyd zersetzt sich noch nicht bei einer Temperatur von 400°, bei welcher es schwarz wird. Bei Gegenwart von organischen Körpern giebt es aber schon unterhalb der Temperatur von 280° Sauerstoff ab, welcher den organischen Körper zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, während metallisches Quecksilber sich abscheidet.

Um eine Oxydation des ausgeschiedenen Quecksilbers durch die im Apparat enthaltene Luft zu vermeiden, wird diese bei der Verbrennung stickstofffreier Körper durch Stickstoffgas ausgetrieben, welches man in der Weise gewinnt, dass in einem mit Luft fast ganz gefüllten Glas-Gasometer der Sauerstoff der Luft durch eingeleitetes Stickoxydgas gebunden wird. Stickstoffhaltige organische Verbindungen werden in einer Kohlensäure-Atmosphäre verbrannt. Letzteres Gas wird in einem kleinen Kohlensäureapparat erzeugt und wird mit der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure absorbirt. Kohlensäure-Entwickelungs- und Absorptions-Apparate werden zusammen gewogen. Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Verbindungen bildet sich freier Stickstoff, der durch Messung bestimmt wird und Stickoxyd, welches durch eine Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure absorbirt und durch Wägung ermittelt wird. Chlor, Brom und Jod erhält man bei der Operation zusammen mit dem metallischen Quecksilber, aus dessen Gesammtmenge man die Zahl für den Sauerstoff ermittelt. Das Quecksilber der Haloidverbindungen wird durch Zink abgeschieden, und in den Zinkverbindungen werden die Halogene bestimmt. Schwefel und Phosphor werden durch Zersetzung des entstandenen schwefel- und metaphosphorsauren Quecksilberoxyds mit Natriumcarbonat, durch Auslaugen und Fällen nach bekannten Methoden bestimmt.

Die verschiedenen Apparate sind ohne Zeichnung nicht wohl zu erläutern.

Den Schluss der Sitzung füllte ein Vortrag des Hrn. Fittica aus: Ueber isomere Nitrotoluylsäuren, Azotoluylsäuren und eine zweite Cymolsulfosäure.

Von Mononitrotoluylsäuren, welche Methyl und Carboxyl in der Stellung 1 : 4 enthalten, sind der gebräuchlichen Benzoltheorie nach

[1]) A. Mitscherlich, diese Berichte VI, S. 1000.

Digitized by Google

nur 2 Isomere denkbar. Die eine von diesen ist längst bekannt, sie entsteht bei der Oxydation des Cymols mit siedender rauchender Salpetersäure; sie schmilzt bei 190°. Eine zweite Säure derselben Zusammensetzung ist die von Landolph durch Oxydation des α-Nitrocymols erhaltene β-Nitrotoluylsäure. Unter anderem unterscheidet sie sich von der α-Säure dadurch, dass sie ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden kann.

Entspricht nun dem α-Nitrocymol die β-Nitrotoluylsäure, so muss der Theorie zufolge dem β-Nitrocymol, welches von dem Redner früher in den Ann. Chem. Pharm. ausführlich beschrieben worden ist, die α-Nitrotoluylsäure entsprechen; es müsste also bei der Oxydation des β-Nitrocymols die α-Nitrotoluylsäure gebildet werden. Dies ist nun aber nach den Untersuchungen des Hrn. Fittica nicht der Fall. Bei der Oxydation des β-Nitrocymols wird eine γ-Nitrotoluylsäure gebildet, welche trotz grosser Aehnlichkeit mit der Landolph'schen Säure sich merklich von derselben unterscheidet.

Diese Thatsache hat Hrn. Fittica veranlasst, eine eingehende Untersuchung der β- und γ-Nitrotoluylsäure vorzunehmen. Die Säuren wurden von ihm in die Azosäuren übergeführt. Die der β-Säure entsprechende schmilzt bei 182 bis 184°; die der γ-Säure entsprechende kann ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden. Hier äussert sich also deutlich die Isomerie der beiden Nitrosäuren.

Der Redner führte sodann für die γ-Nitrotoluylsäure eine Formel aus, welche dem Gedanken Ausdruck giebt, dass sowohl diese Säure, wie auch das β-Nitrocymol Doppelmoleküle seien.

Hr. Fittica hat auch die α-Nitrotoluylsäure in die Azosäure verwandelt und dabei merkwürdiger Weise gefunden, dass diese mit der Azosäure aus β-Nitrotoluylsäure identisch ist. Auch dieser mit der Theorie unvereinbaren Thatsache wurde durch eigenthümliche Formeln Erklärung zu geben versucht.

Schliesslich beschrieb der Redner eine von der bis jetzt bekannten verschiedene Cymolsulfosäure. Dieselbe entsteht bei der Behandlung von β-Nitrocymol mit Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen unter Austritt der Nitrogruppe. Sie schmilzt bei 177° ohne Zersetzung, ist also beständiger, als die durch Behandlung von Cymol mit Schwefelsäure entstehende isomere Sulfosäure [1]).

In der dritten Sitzung am 23. September führte Hr. Prof. Böttger den Vorsitz.

Hr. Emilio Nölting berichtete über eine von Hrn. V. Meyer und ihm gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchung über Brombenzolsulfosäure und deren Derivate. Die Gesichtspunkte, von wel-

[1]) Ausführlich sind diese Arbeiten im letzten Hefte der „Berichte", S. 1357 mitgetheilt.

Digitized by Google

chen aus diese Arbeit unternommen worden ist, und die bis jetzt erlangten Resultate sind bereits von Hrn. V. Meyer in diesen Berichten 1874, S. 1308 veröffentlicht worden.

Hierauf machte Hr. Otto Witt folgende Mittheilung über einige neue Farbstoffe und über eine Methode zur Darstellung organischer Cyanüre.

Redner erwähnte zunächst, dass vor etwa einem Vierteljahre das Publikum und besonders die Farbentechniker durch ein Circular der HHrn. Wirth und Co. in Frankfurt a. M. überrascht worden seien, in welchem bekannt gemacht wurde, dass es den HHrn. Croissant und Bretonnière gelungen sei, eine einfache und allgemeine Reaction zu entdecken, vermöge welcher man im Stande sei, aus Sägespähnen, Papier, Mehl und jeder Art Abfälle, ja selbst aus Excrementen „alle Farbstoffe mit Ausnahme von Roth, Blau und Gelb" nach Belieben darzustellen. Farbstoffe, welche weder Roth, noch Blau, noch Gelb sind, also keine der Grundfarben enthalten, sind nicht wohl denkbar; selbst die kühne Behauptung von Seiten der HHrn. Wirth und Co., dass diese Farbstoffe alle anderen verdrängen würden, lud eben nicht zur Benutzung ein. Vor einem Monat etwa wurde wiederum von Seiten einer Patentfarbenfabrik in Göttingen Reclame für diese Farbstoffe gemacht, die in jeder Quantität angeboten wurden.

Hr. Witt hat sich aus dieser Quelle einige Kilogramm der Farbstoffe zum Zwecke einer Prüfung verschafft. Diese Körper stellen in trockenem Zustande eine schwarze, poröse, sehr leichte Masse von furchtbarem Mercaptangeruch dar. In warmem Wasser sind sie leicht löslich und ertheilen demselben eine schwarz- bis grünbraune Färbung. Von allen Metallsalzen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, werden sie bräunlich oder schwarz gefällt. Auch chromsaures Kali, ferner viele organische Körper, wie Gummilösung und alle anderen in der Kattundruckerei gebräuchlichen Verdickungsmittel fällen sie sofort.

Diese grosse Leichtigkeit, mit der die Körper namentlich durch Metallsalze gefällt werden, liess alsbald vermuthen, dass hier noch eine kräftigere Affinität wirke, als blos die einer Säure zu verschiedenen Metalloxyden. Auch war das Verhalten zu chromsaurem Kali auffallend. Dies Alles, sowie der Merkaptangeruch und das Aussehen des Körpers, der einer gut gelungenen Kalischmelze glich, brachte Hrn. Witt auf die Vermuthung, dass die fraglichen Körper durch Schmelzen von Kohlenhydraten mit Alkalisulfhydraten erzeugt werden, eine Vermuthung, die durch eine Mittheilung aus einer Mühlhauser Fabrik, welche ebenfalls diese Farbstoffe darstellt, bestätigt wurde. Es entstehen bei der Schmelze die Alkalisalze complicirter „Mercaptosäuren", Körper, deren wenige bis jetzt gekannte Repräsentanten nur ungenügend studirt sind und sich namentlich durch

Digitized by Google

ihre leichte Fällbarkeit auszeichnen. Ein Theil der Schmelze zerfällt weiter in einfachere Schwefelverbindungen — daher der furchtbare Mercaptangeruch. Hr. Witt reservirt sich das Studium der Einwirkung schmelzenden Natriumsulfhydrats auf Kohlehydrate.

Das Färben mit diesen Körpern geschieht in einfacher Weise. Man imprägnirt den Stoff mit der Lösung des Farbstoffs, taucht ihn alsdann in die siedende Lösung eines Fällungsmittels und die Färbung — ein unbestimmtes Grau und Braun — ist fertig. Für den Druck bringt man auf das Gewebe irgend ein Metallsalz, fixirt dasselbe und färbt in der Farbstofflösung aus.

Schliesslich empfiehlt Hr. Witt noch, bei Schmelzungen organischer Körper, zumal von Sulfosäuren zum Zweck der Darstellung von Cyanüren anstatt des hygroskopischen, meist unreinen, giftigen Cyankaliums das billigere, nicht giftige und leicht zu pulvernde, wasserfreie Ferrocyankalium anzuwenden. Die Methode sei im Züricher Laboratorium allgemein gebraucht und liefere vortreffliche Resultate.

Sodann sprach der Berichterstatter über die Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen durch Kochen mit conc. Natronlauge. Nachdem er einen Blick auf die früheren Arbeiten, die mit Hülfe dieser Reaction ausgeführt worden sind, geworfen hatte, erwähnte er, dass man diese Reaction auch auf Diamine ausgedehnt habe. So hat Hr. Barbaglia (S. 1257) das α-Phenylendiamin in diesem Sinne untersucht.

In Gemeinschaft mit Hrn. Ledoux hat der Berichterstatter durch Reduction von Nitranilin aus Acetanilid β-Phenylendiamin dargestellt. Man reducirt mit Zinn und Salzsäure. Da das Phenylendiamin, wenn man es nach Entfernung des Zinns aus der salzsauren Lösung durch Alkali fällt, in leicht veränderlicher zersetzbarer Form erhalten wird, so ist es zweckmässig, dasselbe in der Weise darzustellen, dass man das trockne salzsaure Salz mit trocknem Natriumcarbonat mischt und das Gemisch der trocknen Destillation unterwirft. Man bekommt so das Phenylendiamin in theoretischer Menge und ganz rein vom Schmelzpunkt 147°. Wird es längere Zeit hindurch mit Eisessig gekocht, so entsteht eine krystallisirte Substanz: das Diacetophenylendiamin $C^6H^4\begin{cases}NH.C^2H^3O\\NH.C^2H^3O\end{cases}$. Dasselbe krystallisirt in kleinen, ausserordentlich scharf ausgebildeten quadratischen Octaëdern, welche erst bei einer Temperatur, die über 295° liegt, schmelzen. Die harten Krystalle sind in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Eisessigs nur sehr schwer löslich.

Wenn das Diacetophenylendiamin in Eisessig gelöst wird und diese Lösung mit rauchender Salpetersäure, welche ebenfalls in Essigsäure gelöst ist, nitrirt wird, so findet eine heftige Reaction unter starker Erwärmung statt. Es entsteht dabei hauptsächlich Dinitro-

Digitized by Google

diacetophenylendiamin, $C^6H^2(NO^2)^2\left\{\begin{matrix}NH.C^2H^3O\\NH.C^2H^3O\end{matrix}\right.$. Dasselbe ist ein gelber Körper, welcher unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Essigsäure ist. Es schmilzt bei 258°. Wenige Grade höher zersetzt es sich. Beim Behandeln mit Natronlauge, mit alkoholischem Kali, mit Barytwasser entwickelt sich alsbald Ammoniak, und es bilden sich schliesslich braune Producte. Die Acetylgruppen sind aber in glatter Weise zu entfernen, wenn man den Körper mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre bei 150° erhitzt. Man bekommt so einen schönen rothen, in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher bei 294° schmilzt. Dieser Körper ist Dinitrophenylendiamin, $C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)^2$. Derselbe ist löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Aether. Er bildet mit Säuren Salze, in welchen auf ein Molekül Nitrobase nicht zwei, sondern nur ein Molekül Säure enthalten ist; am besten krystallisirt das schwefelsaure Salz. Die Platindoppelverbindung hat die Formel

$$[C^6H^2(NO^2)^2(NH^2)^2HCl]^2PtCl^4.$$

Andererseits ist die Base in Folge der Gegenwart zweier Nitrogruppen auch in kalter Natronlauge löslich. Beim Kochen damit tritt alsbald Ammoniak-Entwickelung ein. Wenn diese nachgelassen hat, kann man aus der dunkelrothen Flüssigkeit mit Salzsäure keinen festen Körper fällen. Die Lösung färbt sich gelb. Wenn man zur Trockne abdampft, so kann man mittelst absoluten Alkohols von dem Kochsalz einen gelben Körper trennen. Derselbe ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol. Es war mir nicht möglich, ihn in deutlichen Krystallen zu erhalten. Auch war der Schmelzpunkt nicht genau bestimmbar, da der Körper bei hoher Temperatur sich schwärzt und schliesslich unter gelinder Explosion sich zersetzt. Mit den meisten Metalloxyden bildet er leicht lösliche dunkelrothe Salze, die auch nicht gut krystallisirt zu bekommen sind. Selbst das Silbersalz ist etwas löslich in Wasser und schwärzt sich am Licht. Beim Erhitzen explodiren die Salze heftig. Aus der Analyse des Barium- und Silbersalzes geht hervor, dass der Körper Dinitrodioxybenzol ist.

Wir kennen einen Körper von dieser Zusammensetzung, und zwar ein Dinitrohydrochinon, welches beim Kochen des Dinitroarbutins mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Das vorhin erwähnte Dinitrodioxybenzol stimmt mit diesem in seinen Eigenschaften nicht überein. Das letztere ist in kaltem Wasser wenig löslich, und seine Lösung wird durch Alkalien blau gefärbt. Da das β-Phenylendiamin nach neueren Untersuchungen Paradiamidobenzol (1 : 4) ist, so kann es kein Hydrochinon liefern. Selbst wenn es ein Metadiamidobenzol (1 : 3) ist, so braucht nicht das schon bekannte Dinitrohydrochinon zu entstehen, da drei isomere Dinitroabkömmlinge des Hydrochinons denkbar sind.

Digitized by Google

Wenn das Diacetphenylendiamin in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure, welche mit sehr viel Essigsäure vermischt ist, und unter beständiger Abkühlung nitrirt wird, so scheiden sich nach dem Verdünnen mit Wasser oft lange goldgelbe, seideglänzende Nadeln ab. Mehr erhält man davon, wenn man die Säure abstumpft und etwas eindampft. Diese gelben Nadeln sind die Mononitroverbindung des Diacetphenylendiamins. Ueberlässt man aber die Lösung, selbst nach Zusatz von sehr viel Wasser, einige Zeit sich selbst, so wird der Nitrokörper unter Erwärmung und Kohlensäure-Entwickelung weiter zersetzt. Dieses Mononitrodiacetphenylendiamin $C^6 H^3 (NO^2) (NH . C^2 H^3 O)^2$ schmilzt bei 184°. Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak bei 250 bis 300° verliert es die Acetgruppen nicht. Durch gelindes Erwärmen mit Natronlauge werden dieselben leicht herausgenommen. Man erhält so Mononitrophenylendiamin $C^6 H^3 (NO^2) (NH^2)^2$ in dunkelrothen Nadeln krystallisirt. Dasselbe löst sich in Wasser und in Alkohol; in Alkalien ist es nicht mehr löslich, wie es bei dem Dinitroprodukte der Fall ist. Es löst sich dagegen mit grosser Leichtigkeit in Säuren, mit welchen es einsäurige Salze bildet. Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und so leicht zersetzbar, dass es sich durch Abdampfen nicht in festem Zustande gewinnen lässt. In dieser Beziehung ist also das Mononitrophenylendiamin dem β-Phenylendiamin ähnlicher als dem Dinitrophenylendiamin. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Hrn. Gottlieb durch Kochen von Dinitroanilin mit überschüssigem Schwefelammonium erhaltenen Nitrophenylendiamin überein. Zum Vergleich wurde auch letzteres dargestellt und der Schmelzpunkt sowohl des Gottlieb'schen Körpers, der bislang nicht angegeben ist, als auch der eben beschriebenen Base zu 195° gefunden.

Beim Kochen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Ammoniak. Nach Beendigung der Reaction wurde mit Salzsäure eine dunkle Masse gefällt, die sich in Alkali wiederum mit dunkelrother Farbe löste, aus der aber in keiner Weise ein analysirbares Produkt erhalten werden konnte. Es ist also hier noch nicht gelungen, eine dem Barbaglia'schen Nitroamidophenol entsprechende Verbindung, resp. ein Nitrodioxybenzol zu isoliren.

Diese Arbeit wird zunächst auch auf die Naphtylendiamine ausgedehnt werden.

Hr. A. Mitscherlich theilte die Resultate seiner Beobachtungen über den Verbrennungspunkt mit. Unter Verbrennungspunkt bezeichnet der Redner die Temperatur, bei der die Verbrennung der Körper in Sauerstoff zuerst deutlich erkennbar auftritt.

Auf Schmelzpunkt und Kochpunkt sind die Körper meist nach allen Richtungen hin untersucht Es ist zu verwundern, dass der Verbrennungspunkt, ferner die Temperaturen, bei denen die Ein-

Digitized by Google

wirkung der verschiedenen Körper auf einander erfolgt, bei denen die Verbindungen sich von selbst zersetzen (Zersetzungspunkt) u. dgl. m. bis jetzt so wenig die Aufmerksamkeit auf sich gezogen haben. — Dass uns genauere Angaben über den Verbrennungspunkt fehlen, daran sind wohl zwei Vorurtheile schuld. Man hielt den Verbrennungspunkt der Körper meist für so hoch, dass er sich genaueren Beobachtungen entziehen würde und hielt ihn nicht für fest, weil er durch verschiedene Mittel erniedrigt werden konnte, z. B. durch Contactwirkungen wie durch Platin beim Wasserstoff, der durch dieses Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur verbrennt und doch einen sehr hohen Verbrennungspunkt hat.

Die Beobachtungen zur Feststellung des Verbrennungspunktes machen einige Schwierigkeiten. Wie beim Verdampfen der Flüssigkeiten häufig weit unter dem Kochpunkt Theilchen sich als Gas der überstehenden Luft mittheilen und wie bei steigender Temperatur dies bis zum Kochpunkt immer mehr zunimmt, so fängt bei vielen Körpern die Verbrennung erst langsam an und nimmt zu bis die Temperatur der Entzündung (Entzündungspunkt) erreicht ist, bei dem dann meist unter Feuererscheinung aller Sauerstoff verzehrt wird. Bei einigen Körpern liegt Verbrennungs- und Entzündungspunkt sehr nahe nebeneinander, oder es fallen beide sogar zusammen.

Aus den angestellten Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Jeder brennbare, einfache Körper oder jede brennbare Verbindung, deren Zersetzungspunkt unter dem Verbrennungspunkte liegt, erlaubt die Bestimmung des Verbrennungspunktes.
2) Unter denselben Umständen ist der Verbrennungspunkt stets derselbe und bei festen Körpern unabhängig von der Vertheilung.
3) Dieselben einfachen Körper geben bei verschiedenen Modificationen verschiedene Verbrennungspunkte, wenn dieselben sich durch die hohe Temperatur nicht verändern.
4) Verschiedene Verbindungen von gleicher atomistischer Zusammensetzung können verschiedene Verbrennungspunkte haben.
5) Gehen die Körper Verbindungen ein, so verändert sich der Verbrennungspunkt.
6) Bei einigen Reihen organischer Körper sinkt mit Zunahme des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der Verbrennungspunkt, der bei den organischen Körpern durch Entstehung von Kohlensäure und Wasser leicht zu erkennen ist.
7) Der Verbrennungspunkt wird über fester oder loser gebundene Atomgruppen in den organischen Verbindungen Auf-

Digitized by Google

schluss geben, da meist nur ein Theil des Wasserstoffs und Kohlenstoffs unter Abscheidung anderer Verbindungen verbrannt wird. Hierdurch ist eine neue Methode zur Darstellung bekannter und noch unbekannter Verbindungen gegeben.

8) Kennt man die Verbrennungspunkte der einzelnen organischen Verbindungen in einem Gemenge, so wird man durch Festhalten immer des niedrigsten Verbrennungspunktes die Quantität der einzelnen Verbindungen durch die entstandenen Mengen von Kohlensäure und Wasser bestimmen können; man wird also hierdurch die Bestandtheile des Holzes und anderer derartigen Gemenge zu ermitteln im Stande sein.

Die weiteren Arbeiten nach obiger Richtung behält sich der Vortragende vor.

Hr. Král (Olmütz) bemerkte im Anschluss an den eben gehörten Vortrag, es sei bekannt, dass die Oelsäure grosse Mengen Sauerstoff absorbire und denselben in Ozon überführe. Diese Thatsache könne vielleicht die Erklärung für die folgende Mittheilung geben. Der Vortragende hat versucht, die Oelsäure der Stearinkerzenfabriken zu Beleuchtungszwecken zu verwenden. Mit dieser Säure wurden gewöhnliche Argand-Oellampen gespeist, die nur einer kleinen Vorrichtung bedürfen, um dieselben zur Beleuchtung mit Oelsäure geeignet zu machen. Die Oelsäure brennt mit weissem, strahlendem Lichte, dass photometrischen Versuchen zufolge in seiner Leuchtstärke zu der des gewöhnlichen Brennöls wie 9 zu 5 sich verhält. Der Hitzegrad, den die brennende Oelsäure entwickelt, ist so gross, dass nicht allein die Löthung des Argandbrenners, sondern auch die Glasmasse des Lampencylinders schmilzt. Aus dieser Erscheinung aber gehe hervor, fährt Hr. Král fort, dass der Verbrennungspunkt, d. i. der Hitzegrad, welchen die Oelsäure beim Verbrennen erreicht, ein viel höherer sei als der, welchen das gewöhnliche Samenöl beim Brennen in Argandlampen erreichen könne.

Hr. Král machte noch ferner die Anzeige, dass er nächstens eine Schrift publiciren werde, die das Erscheinen des reinen Eisenoxyd-Sacharats und andrer Eisensalze im Dünndarm des Menschen bespreche. Er habe bei einer an einer Dünndarmfistel leidenden Kranken hierauf bezügliche Beobachtungen angestellt, über die er im Augenblick zu berichten indess nicht in der Lage war.

Hr. Apotheker Maschke sprach über Hämatoxylin. Verdünnte Hämatoxylinlösung färbt sich bei ammoniakfreier Atmosphäre durch Kochen in einer Platinschale nur bräunlich oder bräunlich-gelb; beim Kochen in einem Reagirglase tritt aber nach wenigen Secunden Purpurröthe ein; man bemerkt dabei, dass die Reaction schon unter 100° beginnt. Diese Farbenerscheinung zeigt das Hämatoxylin nur bei Gegenwart von Alkalien und Sauerstoff. Daraus ist zu schliessen, dass

Digitized by Google

das erhitzte Wasser die Glaswandung zersetzt und Alkalien gelöst habe. Dieser Versuch eigne sich zum Vorlesungsversuch. Hr. Maschke fügt hinzu, dass das Hämatoxylin wegen seiner ausserordentlichen Empfindlichkeit gegen Alkalien (während sein Verhalten gegen Säuren ein ganz anderes sei) ein trefflicher Indicator in der Acidimetrie sei.

Hr. Landeck machte eine Mittheilung über das Trisulfallyl.

Der Schluss der Sitzung wurde durch einen Antrag des Hrn. Dr. Frank in Anspruch genommen. Derselbe ging dahin, die chemischen Laboratorien zu veranlassen, die Mineralanalyse mehr zu pflegen als bisher. Hr. Frank behauptete, die Mineralchemie werde der organischen Chemie gegenüber unverhältnissmässig vernachlässigt. Ihm schloss sich Hr. Güttler an, der namentlich noch hervorhob, dass die Deutsche chemische Gesellschaft in ihren Berichten keine Stelle für Mineralchemie habe. Nachdem ihm hierauf von mehreren Seiten dargethan wurde, dass dies in der That keineswegs der Fall sei und die Chemische Gesellschaft sich nur freuen würde, wenn in ihrem Organ viele unorganische Arbeiten veröffentlicht würden, nachdem ferner hervorgehoben wurde, dass in der Organisation der deutschen Laboratorien die Mineralchemie in keiner Weise stiefmütterlich behandelt werde, und nachdem darauf aufmerksam gemacht wurde, dass die Versammlung nicht berechtigt sei, Resolutionen zu fassen, wurde der Antrag zurückgezogen.

Es musste noch eine vierte Sitzung am 24. September anberaumt werden, welcher Hr. Prof. Mitscherlich präsidirte.

Hr. Prof. Böttger machte zunächst einige Mittheilungen über Untersuchung von Wasser in Bezug auf seine Trinkbarkeit, wobei besonders die Gegenwart von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure berücksichtigt wurde.

Der Vortragende gab eine Vorschrift zur Anfertigung einer lange haltbaren, der Schimmelbildung nicht unterworfenen Jodcadmium-haltigen Stärkelösung an, zeigte die Nachweisung der Anwesenheit von Ammoniak durch das Nessler'sche Reagens, von salpetriger Säure durch Jodcadmium-haltige Stärkelösung, endlich die Anwesenheit von Salpetersäure durch Reduction derselben durch Cadmium und verdünnte Schwefelsäure zu salpetriger Säure und Nachweisung dieser durch Jodcadmiumstärke-Lösung. Die Versuche wurden mit zwei Sorten aus Breslauer Brunnen entnommenen Wassers vorgenommen.

Demnächst gab der Vortragende ein Verfahren an, Natriummetall mit silberglänzend bleibender Oberfläche aufzubewahren. Er bringt Natrium in eine Alkohol enthaltende Schale so lange, bis sich eine rein metallische Oberfläche gebildet hat, hierauf schnell in eine zweite Schale mit chemisch reinem Petroleumäther, endlich aus dieser Schale ein ine dritte Schale, welche eine gesättigte Lösung von chemisch

Digitized by Google

reinem Naphtalin in Petroleumäther enthält. In dieser Flüssigkeit hält sich das Natrium unverändert.

Um das Gold aus goldarmen Bädern wieder zu erhalten, schlägt Hr. Böttger vor, eine stark alkalische Lösung von Zinnoxydulnatron hinzuzufügen. Es entsteht beim Kochen ein sammetschwarzer Niederschlag, welcher Gold und Zinn enthält. Dieser Niederschlag wird ausgewaschen, in der möglichst geringen Menge von Königswasser gelöst, und aus dieser Lösung das Gold durch Natronweinstein metallisch gefällt.

Der Redner machte ferner darauf aufmerksam, dass der galvanische Ueberzug von Nickel nicht die Porosität des Goldüberzugs besitze, deshalb Eisen besser vor Rost schütze, als Gold. Um ein Nickelsalz eisenfrei zu erhalten, säuert man die Lösung an, setzt Natriumcarbonat hinzu, bis eine kleine Menge Nickelcarbonat gefällt wird. Kocht man jetzt etwa ½ Stunde, so ist die Lösung ganz eisenfrei. Setzt man etwas Rhodankaliumlösung hinzu und überschichtet mit Aether, zo zeigt sich dieser, der im andern Fall tief pfirsichblüthroth erscheint, vollkommen farblos.

Hr. Maschke zeigte der Versammlung die von Hrn. Goppelsröder vorgeschlagene Reaction zur Erkennung der Thonerde durch Morin. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Thonerde eine Spur einer sehr verdünnten alkoholischen Morinlösung, so entsteht eine grüne Färbung.

Hiermit schloss die Reihe der Mittheilungen. Bevor die Sitzung geschlossen wurde, sprach der Vorsitzende im Namen der Section dem ersten Geschäftsführer der Versammlung, Hrn. Geh. Rath Prof. Löwig, sowie dem Schriftführer der Section, Hrn. Assistent Landeck, seinen warmen Dank aus.

Ich kann den Bericht über die Thätigkeit der chemischen Section nicht schliessen, ohne eines höchst interessanten Ausflugs zu erwähnen, den dieselbe in Verein mit der agriculturchemischen Section, einer Einladung des Hrn. Dr. v. Kulmiz folgend, nach den Werken der Silesia zu Saarau machte.

Dort angekommen, wurden die Theilnehmer an dem Ausflug von den HH. v. Kulmiz und andern Beamten der Silesia bewillkommnet und alsbald in zuvorkommendster und eingehendster Weise mit den verschiedenen Zweigen der dortigen Industrie bekannt gemacht, deren grossartige Leistungen wohl bei jedem Besucher ein Gefühl der Bewunderung gegenüber dem genialen Schöpfer dieser Industrie, dem leider erst vor Kurzem dahingeschiedenen Geh. Commerzienrath v. Kulmiz, erweckten.

Zunächst wurde ein vor noch nicht langer Zeit aufgedecktes Lager eines weissen sehr quarzreichen Thons besucht, aus dem in meh-

Digitized by Google

reren grossen Oefen ausserordentlich schöne feuerfeste Steine gebrannt werden. Sie sind in ihrer Zusammensetzung den Dinassteinen ähnlich.

Sodann gelangten die Besucher in die weiten Räume, welche der chemischen Grossindustrie gewidmet sind. Sie gingen in der Schwefelsäurefabrik an den Kolossen der Bleikammern vorbei, welche einen Inhalt von 500,000 Cubikfuss haben und in denen pro Jahr eine Flüssigkeitsmenge herniederrieselt, welche 260 bis 270 Tausend Centner Handels-Schwefelsäure entspricht. Man sah dort gewaltige Gerstenhöfer'sche Röstöfen im Gang. Zur Darstellung von Glaubersalz und Salzsäure sind 6 Oefen in Betrieb, darunter 2 Flammöfen, von denen ein jeder täglich 150 Centner Kochsalz zersetzt. Man verfolgte den Process zur Darstellung der calcinirten und krystallisirten Soda, sowie des Aetznatrons und gelangte zu der interessanten Bereitung von Chlorkalk (jährl. etwa 25,000 Ctnr.) und Kaliumchlorat. Das Chlor wird hier mit Hülfe von Mangansuperoxyd gewonnen, welches nach dem Weldon'schen Verfahren regenerirt wird. In Deutschland ist dies die einzige Fabrik, welche nach dieser Methode arbeitet. Zu dem Ende sind zwei Luftgeneratoren vorhanden, von denen ein jeder 80,000 Cubikfuss pro Stunde ausbläst, ferner mechanische Kalklöschapparate, ein „Oxidiser" von 2000 Cubikf. Inhalt, zwei Klärbottiche für die Manganlauge, vier grosse Absatzgefässe für den Manganschlamm (Kalk und Mangansuperoxyd, Calciummanganit), zwei Chlorgasentwickler zu je 850 Cubikf. Inhalt.

Nachdem noch ein Blick auf die Darstellung der Superphosphate (etwa 110,000 Ctnr. pro Jahr), auf die Regenerirung des Schwefels aus den Soda-Rückständen nach dem combinirten Schaffner-Mond'schen Verfahren, sowie auf die Laboratorien und Arbeiterwohnungen geworfen war, begaben sich die Besucher in den wohlgepflegten Garten, der deutlich zeigte, wie neben dem Nützlichen auch das Schöne und Angenehme gepflegt werden soll.

Indessen erwartete die Besucher in den prächtig geschmückten Räumen des Schlosses ein Imbiss, der an culinarischer Vollendung unter den vielen Tafelfreuden, welche die „Naturforscher-Woche" darbot, eine hervorragende Stelle einnimmt. Toaste wurden dabei ausgebracht auf die liebenswürdigen Gastgeber, auf die chemische Section der 47. Naturforscherversammlung, auf die chemische Industrie und ihre würdigen Vertreter, die Chemiker der Silesia u. s. w. Nur ungern folgte man dem Ruf der Abschiedsstunde. Aber Viele mussten noch zeitig genug in Breslau wieder eintreffen, um an dem von Seiten der Kaufmannschaft gegebenen glänzenden Ballfest in der Börse Theil nehmen zu können. — — Der Berichterstatter muss der Versuchung widerstehen, die mancherlei Genüsse, die in Breslau dem Auge, dem Ohr, dem Gaumen dargeboten wurden, zu schildern. Er kann nur versichern, dass neben dem Ernst der Wissenschaft auch die

Digitized by Google

heiter-gesellige Seite des Lebens eine ausgedehnte Berücksichtigung fand, sowie dass nach beiden Richtungen hin der Breslauer Versammlung ein erster Rang unter den gelehrten Wanderversammlungen dieses und früherer Jahre gebührt. Und dafür sei der Stadt Breslau und den hingebenden Leitern des Festes, zumal dem hochverehrten ersten Geschäftsführer, Hrn. Prof. Löwig, der trotz eines schweren Familienunglücks die Seele des Ganzen war, voller Dank abgestattet!

H. Römer: Bericht über die chemisch wichtigen Vorträge in der mineralogisch-geologischen Section.

Hr. Schuchardt (Görlitz) gab die Zusammensetzung des vor Kurzem von Vesczely entdeckten Vesczelyts von der Grube Delius bei Morawiza im Banat an. Das neue Mineral erwies sich als ein Kupferphosphat mit 4 Cu O, so dass gegenwärtig folgende Reihe bekannt ist:

Libethenit	$4\,Cu\,O\,P_2\,O_5 + H_2\,O$
Tagilit	$4\,Cu\,O\,P_2\,O_5 + 3\,H_2\,O$
Vesczelyt	$4\,Cu\,O\,P_2\,O_5 + 5\,H_2\,O$.

Hr. von Lasaulx (Bonn) sprach über das von ihm „Siegburgit" genannte neue fossile Harz von Siegburg bei Bonn, welches sich durch einen ausserordentlich hohen Gehalt an Kohlenstoff (85 pCt. C) ausgezeichnet ist und mit aromatischem weihrauchähnlichen Geruch verbrennt.

Hr. Frank (Stassfurt) trug über die von ihm unternommenen Versuche zur künstlichen Darstellung von Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$) und des Thenardit (Na_2SO_4) vor.

Hr. Prof. F. Römer (Breslau) berichtete über eine Abhandlung von P. Harting [1]), in welcher der Verfasser die am 11. August 1872 bei Elspeet in Geldern entstandene Blitzröhre beschreibt. Die mikroskopische Untersuchung liess unzählige luftleere Hohlräume in der glasigen Masse erkennen, deren Durchmesser 0.01 — 2 mm. betrugen. Dies bestätigt die Ansicht J. Watt's [2]), derzufolge die Hohlräume der Blitzröhren durch die expansive Wirkung des Wasserdampfes hervorgebracht werden.

Die Substanz der Röhre, obwohl ohne krystallinische Structur, erwies sich in polarisirtem Licht als doppelbrechend. Aus der von J. van der Star ausgeführten Analyse:

---

[1]) Notice sur un cas de formation de fulgurites et sur la présence d'autres fulgurites dans le sol de Néerlande. Mém. de l'Acad. Cl. math. et phys. XIV. Amsterdam, 1874. Der Aufsatz enthält zugleich eine ausführliche Literaturübersicht.

[2]) Fr. W. Withering, Philos. Trans. 1790, LXXX, (1), 293.

Digitized by Google

Kieselsäure	90.2
Eisenoxyd	0.7
Thonerde	0.9
Kalk	0.1
Magnesia	0.5
Kali	0.5
Natron	0.6
in Salzsäure unlöslich	0.9

scheint hervorzugehen, dass die Schmelzbarkeit des Sandes nicht durch anwesende Alkalien befördert wurde. Die Behandlung von Proben des Sandes und der Blitzröhre mit kochender concentrirter Lösung von Aetzkali ergab, dass der Quarzsand durch die Schmelzung nicht in die amorphe Modification übergeführt wurde.

Hr. Prof. H. Möhl (Cassel) stellte in seinem nächstens erscheinenden Commentar zu der „Sammlung von Dünnschliffen typischer Basalte, hergestellt von R. Fuess in Berlin", Analysen von Basalten in Aussicht.

Hr. H. Behrens (Kiel) sprach über Krystallwachsthum mit Bezug auf die von ihm an künstlichen Krystallen angestellten und in einer besonderen Schrift [1]) niedergelegten Beobachtungen.

---

444. A. Henninger, aus Paris, 29. October 1874.

Akademie, Sitzung vom 10. August.

Hr. Melsens stellt künstlich entfärbende Kohle dar, indem er Holz mit einer Lösung von Calciumphosphat in Salzsäure imprägnirt und sodann durch Glühen in Kohle verwandelt; die so erhaltene Kohle muss mit Wasser ausgelaugt werden, damit das Chlorcalcium entfernt wird. Die HH. Müntz und Ramspacher veröffentlichen folgende Methode zur Bestimmung von Tannin: Man dampft einerseits ein bestimmtes Volumen der tanninhaltigen Flüssigkeit zur Trockne und wägt den Rückstand; andererseits filtrirt man dieselbe Flüssigkeit durch ein Stück frischer, entbaarter Haut, dampft von der filtrirten Flüssigkeit dasselbe Volumen ein und wägt ebenfalls den Rückstand. Da die Haut aus der Lösung nur die Gerbsäure aufnimmt, so giebt die Differenz beider Zahlen die in dem abgemessenen Flüssigkeitsvolumen enthaltene Tanninmenge. Anstatt den Abdampfrückstand der beiden Flüssigkeiten zu ermitteln, kann man einfacher das specifische Gewicht derselben bestimmen; aus der Differenz beider Zahlen lässt sich mit Hilfe einer besonderen Tabelle der Gerbsäuregehalt berechnen.

---

[1]) Die Krystalliten mit 2 Tafeln. Kiel, 1874.

Digitized by Google

Hr. Thibault beschreibt einen Apparat zur Gewinnung des in gewissen Phosphoriten der Departements *de Tarne et Garonne et du Lot* enthaltenen Jods; letzteres entweicht theilweise in freier Form, theilweise als Jodwasserstoff bei der Behandlung dieser Phosphorite mit Schwefelsäure. Hr. Riban hat einen neuen mit dem Terpentinöl polymeren Kohlenwasserstoff, das Tetraterebenten ($C_{40}H_{64}$), durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Terpentinöl dargestellt. Das Tetraterebenten bildet eine amorphe, durchsichtige, gelbliche, colophoniumartige Masse, die in Alkohol fast unlöslich ist, sich dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleum und Terpentinöl auflöst. Dasselbe besitzt das specifische Drehungsvermögen

$$[\alpha]g = +20^0$$ und die Dichte 0.977 bei 0^0.

Wenn man es erhitzt, so wird es teigartig, schmilzt unter 100^0 und destillirt noch nicht bei 350^0. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich, indem es einen bei 176^0 siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Colophen $C_{20}H_{32}$ und noch höher siedende Körper liefert; die Destillationsprodukte sind in Alkohol vollkommen löslich. Das Tetraterebenten verbindet sich mit Salzsäure zu einem Monochlorhydrat $C_{40}H_{64}.HCl$ und einem Dichlorhydrat $C_{40}H_{64}.2\text{-}HCl$; letzteres schmilzt noch nicht bei 100^0.

Akademie, Sitzung vom 17. August.

Hr. A. Carnot beschreibt eine Reihe weiterer Wismuthmineralien aus den Gruben von Meymac (*Dép. de la Corrèze*); als solche führt er auf: metallisches Wismuth mit 99 pCt. Wismuth, ein Wismuthoxyd mit 96.7 pCt. Wismuth und einen wismuthhaltigen Arsenkies.

Hr. A. Basarow berichtet über die Fluorborsäure und ihre Salze (siehe diese Berichte VII, S. 1121) und die HH. Le Bel und A. Henninger beschreiben einige verbesserte Destillationsapparate (diese Berichte VII, S. 1084).

Akademie, Sitzung vom 24. August.

Hr. A. Renard führt einige Versuche über das Passivwerden des Eisens beim Eintauchen in Salpetersäure an, welche zusammenzufassen schwierig sein würde. Hr. E. Jacquemin hat beobachtet, wie übrigens schon lange bekannt, dass sich Chromsäure direct auf die Woll- und Seidenfaser fixirt und diese Fasern gelb färbt, während sie auf die Baumwolle vollständig ohne Einwirkung ist. Hr. Jacquemin fügt hinzu, dass die mittelst Chromsäure gefärbte Faser noch andere Farbstoffe aufnimmt und so verschiedene Farbentöne erzeugt. Dazu gehören Anilinfarben, Alizarin, Orseille-Farbstoff, Gelbholz, Brasilienholz und der Farbstoff des Rothweines; Cochenillen-Farbstoff fixirt sich nicht auf die mit Chromsäure gefärbte Wollfaser.

Hr. E. Grimaux hat eine Untersuchung der Ureïde der Pyro-

Digitized by Google

traubensäure begonnen und theilt heut der Akademie einige vorläufige Resultate mit. Die Natur der beim Erhitzen von Pyrotraubensäure mit Harnstoff entstehenden Produkte hängt von den Mengenverhältnissen der beiden Körper ab.

Erhitzt man gleiche Theile Pyrotraubensäure und Harnstoff auf 100°, so löst sich letzterer zuerst auf, es tritt bald eine von Kohlensäureentwicklung begleitete Reaction ein und nach zweistündigem Erhitzen ist die Masse vollständig fest geworden. Das Reactionsprodukt enthält hauptsächlich einen, selbst in heissem Wasser schwer löslichen Körper, der beim Erkalten der Lösung in langen, feinen, weissen Nadeln anschiesst und bei der Analyse der Formel

$$C_{12} H_{14} N_8 O_4$$

entsprechende Zahlen liefert. Diese Substanz zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, löst sich leicht in Alkalien auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, selbst Kohlensäure, wieder abgeschieden.

Wendet man 1 Theil Pyrotraubensäure und 2 Theile Harnstoff an, so erhält man einen viel leichter löslichen und in Blättern krystallisirenden Körper, dessen Zusammensetzung man durch die Formel $C_{10} H_{16} N_8 O_7$ ausdrücken kann.

Erhitzt man endlich 1 Theil Pyrotraubensäure mit nur ½ Theil Harnstoff, so entsteht ein in siedendem Wasser fast unlöslicher Körper, der sich ebenfalls in Alkalien löst, aber von Salpetersäure nur langsam angegriffen wird. Seine Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt.

Die beiden ersten Substanzen werden von Salpetersäure in der Hitze oxydirt und liefern beide einen in gelben rhomboidalen Blättchen krystallisirenden Körper, der sich in ungefähr 25 Theilen siedenden Wassers auflöst und der Formel $C_{12} H_{10} N_8 O_{11}$ entsprechend zusammengesetzt ist. Derselbe scheint kein Nitroprodukt zu sein; er schmilzt noch nicht bei 200°; in Alkalien löst er sich mit orangegelber Farbe auf und zersetzt in der Hitze Calciumcarbonat. Mit Silbersalpeter giebt er einen voluminösen Niederschlag der

$$C_{12} H_4 Ag_6 N_8 O_{11}$$

zu enthalten scheint. Der gelbe Körper ist wahrscheinlich ein Ureïd der Oxalsäure, denn mit Kalilauge erhitzt entwickelt er Ammoniak und liefert, unter anderen Produkten, Oxalsäure.

Tribrompyrotraubensäure verhält sich gegen Harnstoff ganz ähnlich wie Pyrotraubensäure; beim Erhitzen gleicher Theile beider Substanzen entsteht ein in Wasser sehr wenig löslicher weisser Körper, der $C_{10} H_8 Br_6 N_8 O_6$ enthält.

Die Formeln, welche Hr. Grimaux für alle diese Pyrotraubensäurederivate aufgestellt hat, sind nur einfach aus den analytischen

Digitized by Google

Resultaten berechnet und sollen durchaus nicht als definitiv festgestellt werden.

Hr. F. Garrigon giebt die Fortsetzung einer in der vorhergehenden Nummer der *Comptes rendus* schon begonnenen Abhandlung über die Schwefelwasser der Pyrenäen; dieselben scheinen den Schwefel in Form von alkalischem Sulfhydrat zu enthalten. An der Erdoberfläche angelangt entwickeln sie Schwefelwasserstoff, welcher sich langsam oxydirt; hat die Luft ziemlich freien Zutritt so entsteht Schwefelsäure, welche nach und nach die Gesteine, welche die Quelle umgeben, angreift und Auswitterungen von Sulfaten erzeugt. Ist dagegen der Luftzutritt weniger frei, so geht die Oxydation nicht so weit und es entsteht freier Schwefel.

In der Akademie-Sitzung vom 31. August kam Nichts zur Verhandlung was für die Chemie von Interesse wäre.

Akademie-Sitzung vom 7. September.

Hr. E. Filhol hat vor mehreren Jahren gezeigt, dass die Chlorophylllösungen eine bemerkenswerthe Veränderung erleiden, wenn man sie mit einer sehr kleinen Menge Salzsäure oder mit gewissen organischen Säuren versetzt: die Flüssigkeit trübt sich, setzt einen fast schwarzen Körper ab, den man mittelst des Filters trennen kann, während die Flüssigkeit gelbbraun abläuft, aber durch einen Ueberschuss Salzsäure intensiv grün gefärbt wird. Filtrirt man die grüne Lösung von neuem, so bleibt auf dem Filter eine gelbe Substanz und die durchgehende Flüssigkeit ist rein blau gefärbt.

Diese sonderbaren Erscheinungen können mit aus den verschiedensten Pflanzen bereitetem Blattgrün erzielt werden, während jedoch die Dicotyledonen den schwarzen Körper in amorphem Zustande liefern, geben die Monocotyledonen eine schwarzbraune in mikroskopischen, feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirende Substanz. Letztere löst sich in Aether und Benzol mit braungelber Farbe und die Lösungen besitzen stark Fluorescenz; Schwefelkohlenstoff erzeugt eine gelbe weniger fluorescirende Lösung; endlich Chloroform und Eisessig liefern violette stark fluorescirende Flüssigkeiten.

Hr. Filhol bespricht sodann das Spektrum dieser krystallisirten Substanz und die Einwirkung concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure, sowie des Lichtes auf dieselbe.

Akademie, Sitzung vom 14. September.

Hr. A. Carnot beschreibt einige Wolfram-Mineralien aus den Gruben von Meymac; er hat folgende untersucht: Wolfram, Scheelit und Wolframsäurehydrat. Letzteres scheint bis jetzt noch nicht aufgefunden worden zu sein, und ist wahrscheinlich ein neues Mineral, welches ein Zersetzungsprodukt des Scheelits, vielleicht unter dem

Digitized by Google

Einflusse schwefelsäurehaltiger Wasser ist. Dieses Mineral von Hrn. Carnot Meymacit benannt, besitzt noch die krystallinische Structur des Scheelits; es scheint der Formel $2WO_3$, $5H^2O$ oder WO_3, $2H^2O$ entsprechend zusammengesetzt zu sein.

Hr. E. Landrin hat die Ursachen, welche das Festwerden des Gypses beeinflussen, studirt. Er zeigt zuerst, dass der Gyps, wenn er seine grösste Härte erlangt hat, genau zwei Molecüle Wasser zurückhält. Das Erhärten des Gypses wird verlangsamt durch Zusatz von grösseren Mengen Wasser, von Gummi, Glycerin, Gelatine etc., welche dadurch wirken, dass sie die Krystallisation des wasserhaltigen Calciumsulfates verzögern.

Das Erhärten des Gypses kann auch beschleunigt werden und zwar, indem man auf die Oberfläche der geformten Stücke einen hygroskopischen Körper (Kochsalz, wasserfreies Natriumcarbonat, Kupfersulfat etc.) bringt; ein ähnliches Resultat wird auch durch Vermischen des Gypses mit rasch festwerdendem Gyps erzielt.

Enthält der Gyps freien Kalk, so wird er ebenfalls rascher fest und erlangt auch eine grössere Härte.

Hr. P. Barbier hat den Einfluss der Hitze auf Phenylxylol $C^6H^5 - CH^2 - C^6H^4 (CH^3)$ studirt, welches er nach der Methode von Zincke durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzol und Tolylchlorid bereitet hat. Das Phenylxylol bildet eine bei $283 - 286^0$ siedende Flüssigkeit, von der Dichte 1.01 bei 0^0, und einem angenehmen Geruche. Es besitzt eine blaue Fluorescenz. In zugeschmolzenem Rohre während 3 Minuten zur Dunkel-Rothgluth erhitzt, liefert es Anthracen mit etwas Phenanthren, Benzol und Xylol

$$2\,C^{14}H^{14} = C^{14}H^{10} + C_6H_6 + C_8C_{10} + H_2.$$

Hr. Tanret hat beobachtet, dass beim Zusatze von Kalilauge zu einem Gemische von Chloral und übermangansaurem Kalium in wässriger Lösung Gasentwicklung stattfindet, während sich die Flüssigkeit gleichzeitig entfärbt. Das entwickelte Gas ist reines Kohlenoxyd und in der Lösung findet man Chlorkalium, Kaliumcarbonat und Kaliumformiat. Dieselbe Reaction tritt auch in verdünnten Lösungen ein, und selbst wenn man anstatt Kalilauge eine Lösung von Borax anwendet.

Hr. Tanret drückt die Meinung aus, dass das Chloral im Blute eine ähnliche Zersetzung, unter dem Einfluss des Alkalis und des Sauerstoffs des Oxyhämoglobins erleiden könne, und dass das entwickelte Kohlenoxyd die hypnotische Wirkung des Chlorals bedinge.

Herr Maumené hat beobachtet, dass vergangenes Jahr beim Eindampfen des Zuckerrübensaftes häufig rothe Dämpfe von Untersalpetersäure auftraten, und er schreibt diese Entwicklung der Reaction des salpetersauren Ammoniaks auf den Zucker zu. Die Nitrate des Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium sind ohne Einwirkung auf

Digitized by Google

den Zuckersyrup. Da nun die Rübensäfte gleichzeitig Nitrate und Ammoniumsalze enthalten, so ist die Bildung von Ammoniumnitrat leicht begreiflich, und das naheliegendste, jedoch kaum anzuwendende Gegenmittel wäre die völlige Austreibung des Ammoniaks bei der Behandlung der Säfte mit Kalk.

Die HH. E. Matthieu und V. Urbain theilen eine Reihe sehr entscheidender Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass die Gerinnung des Blutes an der Luft der Kohlensäure zuzuschreiben ist; so lange das Blut noch in den Adern ist, wird die Kohlensäure beständig von den Blutkörperchen fixirt und kann daher nicht auf das gelöste Fibrin einwirken; sobald es jedoch den Organismus verlässt, so sättigen sich die Blutkörperchen bald mit Kohlensäure und die Gerinnung findet statt. Es würde leider zu weit führen, die interessanten Experimente der beiden Beobachter hier zu beschreiben.

Hr. F. de Lalande hat das Purpurin durch directe Oxydation des Alizarin dargestellt. Er erhitzt allmählich ein Gemenge von 8 bis 10 Theilen Schwefelsäure, 1 Th. Alizarin und 1 Th. Arseniksäure oder Braunstein, bis die Temperatur 150—160° erreicht hat, und ein Tropfen des Produktes in natronhaltiges Wasser gegossen, eine purpurinrothe Farbe erzeugt. Man giesst alsdann die ganze Masse in Wasser und reinigt das niederfallende Purpurin durch Lösen in Alaun und Krystallisiren in überhitztem Wasser. Das so bereitete Purpurin $C_{14}H_8O_5$ besitzt alle Eigenschaften des natürlichen und ist damit identisch.

Akademie, Sitzung vom 21. September.

Hr. P. Thenard bereitet das Baryumsulfocarbonat im Grossen, indem er eine concentrirte und etwas erwärmte Lösung von Schwefelbaryum mit Schwefelkohlenstoff schüttelt Das Baryumsulfocarbonat scheidet sich nach und nach in krystallisirter Form aus, und die Mutterlauge wird bei einer neuen Fabrikation wieder verwendet. Hr. Thenard beschreibt die Einzelheiten der Fabrikation und ist eben damit beschäftigt, ein Verfahren zur Umwandlung des Baryumsalzes in Kaliumsulfocarbonat aufzufinden. Letzteres Salz soll zur Zerstörung des Phylloxera Anwendung finden.

Hr. A. Rosenstiehl veröffentlicht Untersuchungen über die Krappfarbstoffe. Das nach den bekannten Verfahren bereitete Alizarin ist nicht rein; nach der Sublimation muss man es noch viele Male aus Alkohol umkrystallisiren, bis Färbeversuche mit zwei aufeinanderfolgenden Mutterlaugen dasselbe Resultat ergeben. Um diese Operationen abzukürzen, kann man das käufliche Alizarin mit Wasser und etwas Alkali auf 200° während einiger Stunden erhitzen; die fremden Stoffe werden vollständig zerstört, während das Alizarin nur theilweise zersetzt wird. Reines Alizarin färbt nur sehr unvollständig gebeizte Stoffe; bei Gegenwart von gelöstem Calciumcarbonat in nicht

Digitized by Google

zu grosser Menge erhält man viel bessere Resultate; bei Ueberschuss des Calciumsalzes bildet sich eine Calciumverbindung mit 2 Atomen Metall, welche nicht färbt. Thonerdebeizen liefern eine viel violettere Farbe, als mit nach den bekannten Methoden gereinigtem Alizarin; Eisenbeizen geben einen violett-blauen Ton.

Das von Schützenberger und Schiffert entdeckte Pseudopurpurin bildet den grössten Theil des Krappfarbstoffes; es färbt nur in destillirtem Wasser. Thonerdebeizen geben violette Töne, Eisenbeizen violettgraue Farben. Das Pseudopurpurin ist ein sehr unbeständiger Körper; siedender Alkohol oder siedendes Wasser verwandeln es nach 3 Stunden in ein Gemenge von Purpurin und Purpurinhydrat. Es ist dies ein Reductionsprocess; denn das Pseudopurpurin enthält $C_{14} H_8 O_6$ und das Purpurin $C_{14} H_8 O_5$; die Reduction geht sogar weiter, denn es bildet sich immer eine geringe Menge Purpuroxanthin $C_{14} H_8 O_4$.

Derselbe Process findet sogar schon unter 100° statt, wenn man den Krappfarbstoff direct mit etwas angesäuertem Wasser und Alaun behandelt. Das Pseudopurpurin kann sich daher in den meisten Krappproducten nicht mehr vorfinden. Es existirt nur in dem rohen Krapp und in den nach der Methode von E. Kopp bereiteten Producten.

Purpurin färbt gebeizte Stoffe in destillirtem Wasser, doch schadet ein mässiger Zusatz von Calciumcarbonat nicht; Thonerdebeizen liefern einen violettrothen und Eisenbeizen einen violettblauen Ton. Die Farbentöne sind nicht sehr beständig. Das Purpurinhydrat giebt ähnliche Färbungen wie das Purpurin.

Hr. Lawrence Smith hat den Warwickite von neuem analysirt und folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

		Sauerstoff.	Verhältnisse.
Borsäure	27.80	19.06	9
Titansäure	23.82	10.37	5
Magnesia	36.80	14.46	6
Eisenoxyd	7.02	2.10	1
Kieselsäure	1.00	—	—
Thonerde	2.21	—	—

Er leitet hieraus folgende Formel ab:

$$5\,MgO,\ 3\,Bo_2 O_3 + (MgO, FeO)\ 2\,TiO.$$

Die HH. Mathieu und Urbain geben die Fortsetzung ihrer interessanten Arbeit über die Rolle, welche die Gase bei der Coagulation des Blutes spielen. Sie zeigen heute durch zahlreiche Versuche dass die Kohlensäure des Blutes nur zum kleinsten Theile im Blutplasma gelöst ist und hauptsächlich in Verbindung mit den Blutkörperchen existirt. Hieraus erklärt sich, warum das Blut im Organismus selbst nicht gerinnt. Wird jedoch der Circulation irgend wie Einhalt

Digitized by Google

gethan, oder sind die Blutkörperchen selbst krank, so sättigt sich das Plasma mit Kohlensäure und es findet ein Gerinnen des Blutes im Körper selbst statt.

Die Academie-Sitzung vom 28. September brachte nichts Chemisches.

Akademie, Sitzung vom 5. October.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Krappfarbstoffe hat Hr. A. Rosenstiehl das Purpuroxanthin genauer studirt. Er bereitet dasselbe durch Erhitzen einer alkalischen Purpurinlösung mit weissem Phosphor. Das Purpuroxanthin bildet ein lebhaft gelbes Pulver, welches in orangefarbenen Nadeln sublimirt, die dem Alizarin sehr gleichen; es färbt weder Thonerde noch Eisenbeizen. Das Purpuroxanthin enthält $C_{14}H_8O_4$, ist also mit dem Alizarin isomer; mit bei 127° siedender Jodwasserstoffsäure und Phosphor in offenen Gefässen erhitzt, liefert es einen grünlich gelben Körper, der aus Benzol in glänzenden Blättchen krystallisirt; er enthält $C_{14}H_{10}O_4$ oder $C_{14}H_{12}O_4$ und oxydirt sich in alkalischer Lösung an der Luft, indem er Purpuroxanthin regenerirt. Lässt man den Jodwasserstoff lange einwirken, so erhält man Anthracen und die beiden Hydrüre desselben. Mit Zinkstaub destillirt, giebt es ebenfalls Anthracen.

Oxydirt man das Purpuroxanthin in alkalischer Lösung, so führt man es in Purpurin über, welches mit dem natürlichen identisch ist. Hr. Rosenstiehl hat nach der Methode von de Lalande durch directe Oxydation des Alizarins (siehe oben) Purpurin dargestellt und reducirt; wie das natürliche, regenerirt das künstliche Purpurin nicht Alizarin, sondern Purpuroxanthin.

Die mit dem Alizarin isomere Chrysophansäure erzeugt, wenn man sie mit Kalilauge auf 195° erhitzt, eine Substanz, welche ähnlich wie die Krappfarben färbt und wahrscheinlich mit dem Purpurin isomer ist.

Das Anthraflavon oxydirt sich ebenfalls beim Erhitzen mit Kalilauge und liefert zwei neue Substanzen, die vielleicht mit dem Purpurin isomer sind. Hr. Rosenstiehl wird später auf diese Körper zurückkommen.

Hr. E. Hardy hat die Einwirkung von Brom auf Propylalkohol und Isobutylalkohol studirt; die Reaction verläuft wie beim Aethylalkohol; es entstehen im ersteren Falle Brompropyl und eine Verbindung von Propylalkohol mit Propylbromal C_3H_8O, $C_3H_3Br_3O$ und im zweiten Falle Isobutylbromid und eine Verbindung von Isobutylalkohol mit Isobutylbromal $C_4H_{14}O$, $C_4H_5Br_3O$.

Amylalkohol verhält sich gegen Brom in ganz ähnlicher Weise.

Hr. R. Engel hat durch directe Oxydation des Glycocolls mittelst übermangansauren Kaliums Oxaminsäure erhalten.

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + O_2 = H_2O + \begin{matrix} CO.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$$

Als Nebenprodukte bilden sich Oxalsäure, Kohlensäure und noch nicht untersuchte Substanzen, welche durch weitere Oxydation der Oxaminsäure entstehen. Hr. P. Barbier theilt der Academie einige Versuche über die Synthese des Fluorens $C_{13}H_{10}$ mit, welche jedoch nicht zu dem gewünschten Resultate geführt haben.

Beim Erhitzen von Diphenylmethan zur Rothgluth könnte Fluoren entstehen; die Reaction verläuft aber anders, denn es bilden sich Anthracen, geringe Mengen Phenanthren, Benzol und Toluol, und zwar nach folgenden Gleichungen:

$$2C_{13}H_{12} = C_{14}H_{10} + 2C_6H_6 + H_2$$
$$C_{13}H_{12} + H_2 = C_6H_6 + C_7H_8.$$

Phenylcresyl $C_6H_5 - C_6H_4(CH_3)$, aus einem Gemenge von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mittelst Natrium dargestellt, bildet eine bei 258—260° siedende Flüssigkeit, von an Diphenyl erinnerndem Geruch. Wenn man diesen Kohlenwasserstoff der Einwirkung der Hitze aussetzt, so entstehen Benzol, Toluol und dickflüssige, gegen 300° siedende Produkte, welche nicht weiter untersucht wurden, es bildet sich weder Fluoren, noch Anthracen, noch ein anderer krystallisirender Kohlenwasserstoff.

Bei der Reduction des Benzophenons durch Zinkstaub hat Hr. Staedel einen flüssigen Kohlenwasserstoff erhalten, den er mit dem Diphenylmethan identificirt. Nach den Versuchen von Hrn. Barbier siedet dieser Körper bei 269—270° und ist mit dem Diphenylmethan nicht identisch, denn nicht nur ist er unkrystallisirbar und besitzt nicht die Zusammensetzung des Diphenylmethans, sondern auch erzeugt er beim Erhitzen weder Anthracen noch Benzol, dagegen geringe Mengen Toluol und einen schmierigen Kohlenwasserstoff.

Zur Aschenbestimmung der Produkte der Zuckerindustrie verkohlt man die Probe unter Zusatz von Schwefelsäure und multiplcirt die so gefundene Asche mit 0.9, um den wirklichen Aschengehalt des Productes zu haben. Hr. Ch. Violette zeigt nun in der Sitzung der Academie vom 12. October an, dass dieser Coëfficient zu gross ist und sich bei sehr reinem Zucker nur auf 0.7 und bei gewöhnlichem Zucker, Melassen und Zuckerrüben auf 0.8 beläuft.

Akademie, Sitzung vom 19. October.

Hr. G. Wiedemann hat im Jubelband der Annalen von Poggendorff eine Abhandlung über die Dissociation wasserhaltiger Sulfate veröffentlicht und ist dabei zu denselben Schlussfolgerungen gekommen, wie Hr. Debray bei seiner Untersuchung über die Dissociation des Natriumphosphates. Da die letztere Abhandlung schon

Digitized by Google

im Jahre 1868 veröffentlicht worden (*Compt. rend. t. LXVI*), so reclamirt Hr. Debray heute die Priorität für die Gesetze, welchen die Dissociation der wasserhaltigen Salze folgt.

Hr. A. Ditte hat die Zersetzung des Quecksilbersulfats durch Wasser studirt; er schliesst aus seinen Versuchen, dass sich das neutrale Salz so lange zersetzt, bis die Flüssigkeit eine bestimmte, mit der Temperatur wechselnde Menge freier Schwefelsäure enthält; bei 12^0 muss die Flüssigkeit per Liter 67 Grm. Schwefelsäureanhydrit (in Form von freier Schwefelsäure) enthalten, damit sie auf das neutrale Salz ohne Einwirkung ist; sie löst es alsdann einfach auf und vermag auch basisches Quecksilbersulfat $HgSO^4, 2HgO$ unzersetzt zu lösen. Bringt man basisches Sulfat mit einer mehr als 67 Grm. Schwefelsäureanhydrit per Liter enthaltenden Flüssigkeit zusammen, so wird neutrales Salz regenerirt und die Reaction hört erst dann auf, wenn die Grenze, 67 Grm. Schwefelsäureanhydrit, erreicht ist. Eine Lösung von Schwefelsäure von vorstehender Concentration vermag 37.4 Grm. basisches Sulfat zu lösen. Die Menge Schwefelsäure, welche eine Lösung enthalten muss, damit sie das neutrale Quecksilbersulfat nicht mehr zersetzt, nimmt mit der Temperatur zu. Endlich ändert die Gegenwart einer fremden Säure (Salzsäure, Salpetersäure) durchaus Nichts an dem Phänomen.

Die HH. C. Paquelin und L. Jolly legen der Academie Versuche über den Blutfarbstoff vor, welchen sie unter dem Namen Hämatosin beschreiben. Sie schliessen aus ihren Versuchen, dass derselbe frei von Eisen sei und geben folgende Darstellungsmethode. Sie bereiten den Blutfarbstoff nach einem Verfahren, welches von dem Bekannten nur wenig abweicht, lösen ihn in seinem zehnfachen Gewichte Essigsäure, setzen der Flüssigkeit $2\frac{1}{2}$ Theile Citronensäure zu, giessen die Lösung in eine gewisse Menge Wasser und erhitzen während $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten neutralisiren sie genau mit Ammoniak, lassen während einiger Tage absitzen und wiederholen mit dem niedergefallenen Hämatosin dieselbe Operation, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung mit Schwefelammonium keine grünliche Färbung mehr annimmt. Löst man alsdann den Farbstoff in Aether und verdunstet, so erhält man ihn vollkommen eisenfrei in der Form einer schwarzen glänzenden Masse. Die Verfasser werden bald die Analyse des so gereinigten Blutfarbstoffes veröffentlichen.

Die Nummer des *Bulletin de la Société chimique* vom 5. September enthält eine Notiz von Hrn. A. Gautier über einen mit der Saccharose isomeren Körper $C^{11}H^{22}O^{11}$, welchen dieser Chemiker durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf eine abgekühlte alkoholische Lösung von Traubenzucker dargestetlt hat. Er bildet eine weisse, dem Dextrin ähnelnde Masse von etwas bitterem Geschmack,

Digitized by Google

die sich in Wasser und Alkohol auflöst; er ist rechtsdrehend und reducirt alkalische Kupferlösung. Mit Wasser auf 160° erhitzt, liefert er einen Zucker $C_6H_{12}O_6$, der das Fehling'sche Reactif reducirt, aber nicht gährungsfähig ist, sich also von dem Traubenzucker unterscheidet. Der neue Körper $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist ebenfalls nicht gährungsfähig.

445. R. Gerstl, aus London, den 14. November.

In der am 5. d. gehaltenen Sitzung der *Chemical Society* hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Einwirkung organischer Säuren und Wasserstoffsalze derselben auf natürliche Alkaloïde", von Dr. C. R. A. Wright.

Trockenes Codeïn längere Zeit mit Essigsäure (sogenanntem Anydrid) oder Eisessig digerirt verwandelt sich in krystallinisches Diacetyl-Codeïn, $C_{36}H_{40}(C_2H_3O)_2N_2O_6$, das in Benzol, Chloroform und kochendem Wasser löslich ist, und mit Salzsäure ein krystallisirbares Salz giebt. Durch Einwirkung von Eisessig auf Morphin wird α-Diacetyl-Morphin, $C_{34}H_{36}(C_2H_3O)_2N_2O_6$ erhalten; es ist schwer zu krystallisiren, allein die salzsaure Verbindung ganz leicht. Mit überschüssiger Essigsäure behandelt liefert Morphin Tetracetyl-Morphin, unter gleichzeitigem Auftreten von α-Diacetyl-Morphin. Wird kein Ueberschuss von Essigsäure genommen, so scheinen drei verschiedene Diacetyl-Morphine zu entstehen, von denen die β-Verbindung die grösste Menge ausmacht. Bei Anwendung von sehr kleiner Quantität Essigsäure wird Monoacetyl-Morphin gebildet. Alle diese Verbindungen zerfallen, mehr oder weniger leicht, durch Behandlung mit kochendem Wasser in die ursprüngliche Base und Essigsäure. Die physiologische Wirkungen obiger Körper sind nahezu dieselben wie die von Dioxymorphin und Dioxycodeïn.

„Einwirkung von Brom in Gegenwart von Wasser auf Bromopyrogallol und Bromopyrocatechin", von Dr. Stenhouss. Trockenes Tribrompyrogallol wird von Brom allein nicht angegriffen; setzt man aber der Mischung Wasser zu und erwärmt gelinde, so scheidet sich in schönen gelben Schuppen Xanthogallol, $C_{18}H_4Br_{14}O_6$, aus. Eine ätherische Lösung von Xanthogallol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt liefert die Natriumverbindung eines neuen Körpers, der mittelst verdünnter Schwefelsäure abgeschieden werden kann; derselbe krystallisirt in langen, farblosen Nadeln und die Analyse weist ihm die Formel $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ zu.

Bromopyrocatechin bildet, mit Brom und Wasser behandelt, eine in prachtvoll dunkelrothen Schuppen krystallisirende Substanz von der Zusammensetzung $C_{18}H_2Br_{10}O$.

„Wirkung von Baryt auf Nelkenöl", von A. H. Church. Das

Digitized by Google

bei Bereitung von Engenol aus englischem Nelkenöl auftretende Terpen siedet, nach Reinigung mit Natrium, bei 253.9° C. (corr.). Verfasser nahm ausserdem das Erscheinen eines öligen, sehr hoch siedenden Körpers von starkem Creosotgeruch wahr. Das reine Engenol liefert mit Baryt und Zink destructiv destillirt 10 bis 15 pCt. eines nach Reinigung bei 262.5° C. (corr.) siedenden Oeles, das sich in der Analyse als Methylengenol, $C_{11} H_{14} O_2$, herausstellt. Das durch Behandlung von Natrium-Engenol auf Jodmethyl entstehende Methylengenol siedet bei 237° C. Das in der vorstehend neuen Weise erhaltene Methylengenol giebt bei der Oxydation Dimethoxybenzoësäure, $C_9 H_{10} O_4$, Schmelzpunkt 179.5° C.

„Bemerkungen über den Gebrauch von übermangansaurem Kali in volumetrischen Analysen", von E. A. Parnell. Die Aufmerksamkeit wird auf den Umstand gelenkt, dass, wenn mittelst Kalipermanganat Eisen, welches als Eisenchlorür vorhanden ist, bestimmt werden soll, die Farbe des entstehenden Eisenchlorides die Feststellung des präcisen Oxydationspunktes sehr schwierig macht. Dies zu beseitigen schlägt Verfasser den Gebrauch künstlichen Lichtes vor.

„Untersuchungen über Bilirubin", von Dr. Thudichum. Bilirubin absorbirt Bromdämpfe, und der entstehende Körper soll Dibrombilirubin sein, das sich in Alkohol mit tief violetter Farbe löst. Mit Chlor scheint sich Tetrachlorbilirubin zu bilden.

„Ueber Methylhexylcarbinol," von C. Schorlemmer. Diese Mittheilung ist schon vor längerer Zeit in den „Berichten" erschienen[1]).

R. F. Smith veröffentlicht die Analyse einer aus Glendinnig (Schottland, Grafschaft Dumfries) stammenden Zinkblende, die sich, gleichzeitig mit Antimon, in Kalkspath eingesprengt vorfindet. Sie enthält:

Zink	62.84
Antimon	1.12
Eisen	0.49
Kohlensauren Kalk . .	1.95
Schwefel	32.50
Unlöslich } Verlust }	1.10
	100.00.

[1]) Diese Berichte VII, No. 18, S. 1129.

Digitized by Google

446. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

445. F. J. Mackis, London. „Darstellung von Schiessbaumwolle."

Datirt 6. Februar 1873.

Die Neuerungen haben blos auf den mechanischen Theil der Fabrikation Bezug.

474. R. Werdermann, London. Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen.

Datirt 10. Februar 1873.

Die Erze werden fein gepulvert, in Tiegeln auf Rothgluth erhitzt und dann der Wirkung des electrischen Stromes ausgesetzt. Die Specification giebt mehrere Beispiele über die Scheidung der Erzbestandtheile an den zwei Graphitelectroden. Bei Eisenerzen ist es vortheilhaft, das Erhitzen, nach vorherigem Zusatze von Kohle, bis zum Schmelzen fortzusetzen, und dann erst den electrischen Strom einzuleiten.

495. W. C. Nangle, Bull Point bei Davonport, Engl. „Rostschutzanstrich."

Datirt 11. Februar 1873.

Die folgende Composition

Kohlentheer	½ Pinte,
Harz	1 Unze,
Gyps	2 Unzen,
Mennige	6 Unzen,
Spanisch Braun	1 Unze,
Benzolin	¼ Pinte,

soll einen besonders für Eisen sehr wirksamen Rostschutzanstrich bilden.

505. H. Deacon, Widnes, Engl. „Chlorgewinnung."

Datirt 11. Februar 1873.

Austatt die Ziegel behufs Zersetzung des Gemisches von Salzsäuregas und Luft blos mit Kupfervitriollösung zu tränken, wird in gegenwärtiger Specification eine Lösung von gleichen Aequivalenten Kupfervitriol und Glaubersalz vorgeschlagen.

511. S. W. Maquay, Dublin, Irl. „Mineraldünger."

Datirt 12. Februar 1873.

Anstatt Coprolit und andere natürliche Phosphate mit Schwefelsäure zu behandeln, setzt man sie der Wirkung von aus einer mit 12 Theilen Schwefel, 2 Salpeter, 2 Schwefelsäure chargirten rothglühenden Retorte kommenden Gasen und Wasserdampf aus.

528. C. W. Harrison, London. „Gewinnung von Sauerstoff."

Datirt 12. Februar 1873.

Atmosphärische Luft wird in comprimirtem Zustande in Wasser geleitet, das sich in einem eisernen, mittelst Electricität magnetisch gemachten Gefässe befindet. Der Sauerstoff der Luft wird da zum grössten Theile zurückgehalten und kann durch Pumpen entfernt werden.

538. C. Burfitt, New Wimbledon bei London. „Mittel gegen Kesselstein."

Datirt 18. Februar 1873.

Das die Kesselsteinbildung verhindernde Mittel kann in festem, flüssigem oder breiförmigem Zustande dem Kesselwasser zugesetzt werden. Die feste Composition besteht aus

Digitized by Google

Galläpfel	1	Pfund,
Australische Rinde	1	„
Leim	¼	„
Irländisches Moos	1	„
Filtrirtes Wasser	4	Gallonen.

Die flüssige wird mit 10 Gallonen Wasser bereitet und erhält einen Zusatz von ¼ Pfund Soda; und die breiförmige unterscheidet sich von der zweiten Composition blos durch geringeren Wassergehalt.

551. D. Hutchison und W. G. Bridget, London. „Mittel gegen Kesselstein."

Datirt 14. Februar 1873.

Eine für Sammler von Curiositäten auf dem Gebiete der technischen Literatur interessante Specification.

565. W. Vincent, Newland, Grafsch. Birk., Engl. „Leuchtgasfabrikation."

Datirt 15. Februar 1873. P. P.

Kreide oder Kalkstein wird nach vorangegangenem Trocknen mit einem Kohlenwasserstofföle getränkt, an der Luft getrocknet und in den üblichen Gasretorten der Destillation unterworfen. Das resultirende Gas soll rein und sehr hellleuchtend sein.

567. R. Cockshott, Bradford, Engl. „Composition zum Oelen der Wolle."

Datirt 15. Februar 1873. P. P.

Ein zum „Oelen" der Wolle, bevor selbe gekrämpelt wird, vortheilhafte Composition wird durch Kochen von 2 Unzen irländischem Moos und 2 Unzen Soda in 1 Gallone Wasser und Verrühren dieser Flüssigkeit mit 1 Gallone Rüböl erhalten.

569. J. Pertison, Airdrie, Schottl. „Destillation von Kohle und bituminösem Thonschiefer."

Datirt 15. Februar 1873.

Beschreibt Construction und Handhabung der Retorten.

570. General Scott, Ealing bei London. „Behandlung von Abtrittstoffen."

Datirt 15. Februar 1873.

Die Abtrittstoffe werden durch eine Schicht Aetzkalk und dann eine Schicht von phosphorsaurer Magnesia filtrirt. Der Kalk hält lösliche Phosphate zurück und zersetzt die Stickstoffkörper des Urins unter Bildung von Ammoniak, das in der zweiten Schicht gebunden wird.

587. T. Cattel, London. „Reinigung von Guttapercha."

Datirt 17. Februar 1873.

Rohe Guttapercha wird in einem Kohlenwasserstofföle oder in Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung filtrirt, und in das erwärmte Filtrat leitet man Methyl- oder Amylalkoholdämpfe bis zur vollständigen Ausscheidung der Guttapercha aus der Lösung.

591. A. C. Henderson, London. (Für G. Demailly, Brüssel.) „Enthärten von Wasser."

Datirt 18. Februar 1873.

Der gelöste doppeltkohlensaure Kalk wird durch Zusatz von Kalkmilch niedergeschlagen und das trübe Wasser mittelst eigenthümlicher Maschinerie durch Filzfilter gepresst.

Digitized by Google

607. G. Noble, Woodford Bridge, Engl. „Papierbrei aus Pflanzenfasern."

Datirt 18. Februar 1873.

Irgend eines der in der Papierindustrie verwandten Fasermaterialien wird in warmer Aetznatronlauge einige Zeit weichen gelassen und, nach Abzapfen der Lauge, mehrere Stunden lang in einem geschlossenen Gefässe mit wenig Wasser gekocht. Auf eine Tonne Rohmaterial nimmt man 2 bis 3 Centner Aetznatron.

640. R. J. Fremlin, Maidstone, Engl. „Reinigung von Bierfässern."

Datirt 20. Februar 1873. P. P.

Ausschwenken mit einer Lösung von doppelschwefligsaurem Kalk.

642. W. G. und R. E. R. Martin, Hemingstone Hall, Grafsch. Suffolk, Engl. „Künstliches Feuermaterial."

Datirt 20. Februar 1873. P. P.

Kohlenstaub	30	Gewichtstheile,
Kimmeridge Thon	5	-
Kalk	5	-

werden innig vermengt, mit etwas Wasser angerührt und in Ziegel oder Blöcke geformt.

645. J. Webster, Birmingham. „Raffination von Metallen."

Datirt 20. Februar 1873.

Es handelt sich hier wahrscheinlich blos um die Reinigung von Roheisen, da in der Specification von Zuführen und Eliminiren von Kohle die Rede ist. Ein Gemisch von Holztheer und Salzsäure wird über eine Schicht Coaks, die sich in einem verschlossenen Cylinder befindet, herabrieseln gelassen, und gleichzeitg wird vom Boden des Cylinders ein Strom atmosphärischer Luft nach aufwärts getrieben. Die mit Kohlenwasserstofföl- und Salzsäuredämpfen beladene Luft tritt am oberen Ende des Cylinders aus und wird von da in den Raum, wo das zu reinigende Roheisen ist, geleitet.

(Diese letztere Operation ist nicht näher beschrieben.)

680. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes, Engl. „Darstellung von sehwefelsaurem Kali und Natron."

Datirt 22. Februar 1873.

Das Kochsalz oder Chlorkalium, das durch Einwirkung von schwefliger Säure direct in Glaubersalz oder schwefelsaures Kali überführt werden soll, wird mit Wasser, in dem ein wenig Glaubersalz gelöst ist, befeuchtet und so zu Klumpen geformt. Der Zusatz von Glaubersalz soll die Stücke härter und weniger geneigt zur Staubbildung machen.

Eine weitere Verbesserung in dem Hargreaves-Robinsons'chen Processe ist der Zusatz kleiner Mengen von Kupfer-, Zink-, Mangan- oder Chromsalzen zum Kochsalz, — etwa 1 Metall auf 100 Chlornatrium. Solch ein Zusatz soll die Wirkung der Schwefelsäure auf das Kochsalz merklich vermehren.

Sobald die Operation in einem Ofen zu Ende gebracht worden ist, jagt man Wasserdampf oder atmosphärische Luft durch denselben, um Schwefelsäure- und Salzsäuregase zu verdrängen.

Digitized by Google

447. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 174, Heft 2.)

Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Halle:

71. Wegner, M., stud. pharm. Notiz über das Verhalten des Jods zur arsenigen Säure. S. 129.
72. Heintz, W. Ammoniakderivate des Acetons. S. 133.

Graebe, C. Ueber einige Diphenylbildungen innerhalb des Moleküls. S. 177.
Wöhler, F. Notiz über ein Palladiumsalz. S. 199.
Schultz, Gustav. Ueber Diphenyl. S. 201.
Mittheilungen aus dem Laboratorium der Universität Innsbruck:

20. Barth, L., und Senhofer, C. Ueber die Constitution der Dioxybensoësäure. S. 235.
21. Senhofer, Carl. Ueber Benzoltrisulfosäure. S. 243.

Schröder, H. Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper. S. 249.
Preisausschreiben. S. 256.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 214, Heft 1.)

Erdmenger, L. Ueber Portland-Cement aus dolomitischem Kalk. S. 40.
Muck, J. Ueber die aus flüssigem Roheisen sich ausscheidenden „Narben" oder „Blattern". S. 48.
Birnbaum. Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Polytechnicums in Karlsruhe: Ueber den Gehalt der bei verschiedenen Fettzersetzungsmethoden erhaltenen Fettsäuregemische an Neutralfett. — G. Köthe. Ueber Plessy's Chromgrün. S. 56.
Dollfus, E. Beitrag zur Kenntniss des Holzgeistes und dessen Fabrikation. S. 62.
Muntz und Ramspacher. Tanninbestimmung. S. 74.
Jacquemin, E. Ueber die directe Verbindung der Chromsäure mit der Wolle und Seide und ihre Anwendung in der Färberei. S. 76.

III. Monatsbericht der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

(Juli.)

Rammelsberg. Beiträge zur Kenntniss des Titans. S. 490.
Oppenheim und Pfaff. Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther. S. 503.

IV. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Heft 8 u. 9.)

Lehmann, E. Ueber das Amygdalin in den Fruchtkernen der Kirschen, Pflaumen, Pfirsiche und Aepfel und über den Blausäure liefernden Bestandtheil der Faulbaumrinde und der Kirschlorbeerblätter. S. 449.
v. Schroff. Die Arzneiwaaren auf der Wiener Weltausstellung 1873. (Forts.) S. 481.
Vogel, Aug. Ueber das Gerinnen der Milch. S. 505.
Schneider, R. Ueber neue Schwefelsalze. S. 509.
v. Gorup-Besanez. Ueber Ostruthin, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil. S. 525.
Etzinger, Joh. Ueber die Verdaulichkeit der leimgebenden Gewebe. S. 535.

V. Comptes rendus.

(No. 16, 17, 18.)

Debray. Sur la dissociation des sels hydrates. p. 890.

Digitized by Google

Gernez. Observations relatives à une note récente de M. Lecoq de Boisbaudran sur la sursaturation. p. 912.
Ditte. Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. p. 915 u. 956.
Paquelin et Jolly. La matière colorante du sang (hématosine) ne contient pas de fer. p. 918.
Lechartier, G., et Bellamy, F. De la fermentation des pommes et des poires. p. 949.
Sévoz, D. Absorption de gaz par les fils de fer recuits au rouge et décapés dans l'acide sulfurique étendu, pendant les opérations de la tréfilerie. p. 952.
Bourgoin, E. Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé. p. 953.
Lagrange, P. Sur une modification des liqueurs de Fehling et Barreswil, employées au dosage du glucose. p. 1005.
Lechartier, G. De la fermentation des fruits. p. 1006.

VI. Moniteur scientifique Quesneville.

(Novembre.)

Schultz. Applications de l'indigo à la teinture et à l'impression. p. 994.
Gernez. Sur les conditions de la formation du borax octaëdrique. p. 1011.
Weyrich. Procéde pour doser la caféine dans le thé. p. 1013.
Guerout. Revue de quelques appareils à l'usage des laboratoires. p. 1020.
Wallace. Faits pour servir à la connaissance du chloral. p. 1024.
Wallace. Sur une nouvelle classe de matières explosives. p. 1031.
Wallace. Changement spontané dans les propriétés de l'essence de vanille. p. 1040.
Pouchet. Revue des méthodes d'analyse de produits industriels. p. 1061.
Joffre. Note sur la solubilité des phosphates. p. 1065.
Anthon. De la formation des mélasses. p. 1066.
Ott. Sur la préparation de la saffranine. p. 1068.

VII. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 8 u. 9.)

Le Bel. Sur les relations qui existent entre les formules atomiques des corps organiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions. p. 337.

General-Versammlung.

Zu der am Sonnabend, den 19. December, Abends 7½ Uhr im Sitzungssaale statutenmässig stattfindenden General-Versammlung ladet die Herren Mitglieder ergebenst ein

in Vertretung des Hrn. Präsidenten

A. W. Hofmann,
Vicepräsident.

Tagesordnung:

1) Rechenschaftsablage des Schatzmeisters.
2) Wahl des Vorstandes für 1875.
3) Bericht der Commission zur Revision der Statuten.

NB. Nach § 19 der Statuten haben zu der General-Versammlung nur Mitglieder der Gesellschaft Zutritt.

Digitized by Google

Berichtigungen:

No. 14. Seite 1334, Zeile 15 v. u. lies: „Aegirin“ statt: „Azirin.“

\- - 1334, - 5 v. u. lies: „$Al_2O_3 . SiO_2 + \frac{2}{3}Na_2O . SiO_2 + \frac{1}{3}CaO . SiO_2 + 2H_2O$“

statt: „$Al_2O_3 . SiO_2 + \frac{2}{3}Na_2O . SiO_2 + 2H_2O\,\frac{1}{3}CaO$.“

\- - 1334, Z. 3 v. u. lies: „$2\left(Al_2O_3 . SiO_2 + \frac{\frac{2}{3}CaO}{\frac{1}{3}Na_2O} . SiO_2\right) + 5H_2O$“

statt: „$2\left(Al_2O_3 + \frac{\frac{2}{3}CaO}{\frac{1}{3}Na_2O}\ SiO_2\right) + 5H_2O$.“

No. 15. Seite 1362, Zeile 4 v. o. lies: „Reinh. Münch“ statt: „Reinh. Münde.“

\- - 1370, - 11 v. o. lies: „Reinh. Münch“ statt: „Reinh. Münde.“

\- - 1367, - 7 v. u. lies: „Thionaphtamsäure“ statt: „Thionaphtions.“

\- - 1369, - 9 v. u. lies: „Thionaphtamsäure“ statt: „Thionaphtions.“

\- - 1372, - 12 v. o. lies: „krystallisirt“ statt: „krystallinisch.“

\- - 1461, - 2 v. o. lies: „0.479“ statt: „3.479.“

Nächste Sitzung: Montag, 23. November.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 23. November 1874.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. S. Gabriel, Bischofstr. 6 u. 7,

A. Reid Ledoux, Universitätslaboratorium, Georgenstr. 34,

F. Palm, Organ. Laboratorium der Gewerbeacademie;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Edw. S. Breidenbaugt, Professor in Gettysbury, Pensylvanien U. S. A.,

Aug. Seidel, stud. chem., Physiologisches Institut der Univ. Leipzig,

Ad. Rogler, Assistent } a. d. Kreisgewerbeschule in
Ernst Spiess, Lehrer } Nürnberg,

Ludw. Seibert, Fabrikbesitzer in Friedberg, Grossherzogthum Hessen,

J. Homeyer, Dr. phil., Rüsselheim a./M.,

Elwyn Waller, Professor an der New-York School of Mines, New-York City U. S. A.,

George Archbold, Dr., St. Faith's Lane, Norwich, Engl.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

E. Kopp: Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen. I. Abth. 4. Aufl. Leipzig 1874. (Vom Verf.)

Gmelin-Kraut: Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie. III. Bd. 11. bis 14. Lieferg. II. Bd. 1. u. 2. Lieferg. Heidelberg 1874. (Vom Herausg. Hrn. Kraut.)

E. Kopp: Wiener Weltausstellung; Schweiz. Bericht über Gruppe III: Chemische Industrie. Schaffhausen 1874. (Vom Verf.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

J. Liebig's Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 174, Heft 3.

Archiv der Pharmacie. Aug., Septbr., Octbr.

Digitized by Google

Chemisches Centralblatt. No. 45, 46.
Deutsche Industriezeitung. No. 46, 47.
Journal für praktische Chemie. Bd. IX, No. 15, 16; Bd. VIII, No. 10.
Archives des sciences phys. et nat. Génève. No. 202 (Octbr).
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 10.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 40.
Revue scientifique. No. 20, 21.
Journal of the Chemical society. November.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 214. Heft 2.
Comptes rendus. No. 18, 19.

Mittheilungen.

448. Victor Meyer: Ueber die isomeren Dibrombenzole.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor mehreren Jahren haben Stüber und ich [1]) nachgewiesen, dass drei Modificationen des Dibrombenzols existiren, das feste (Para-) Dibrombenzol und zwei flüssige, von denen eines 1869 von Riese [2]), das andere 1871 von uns erhalten war. Von diesen drei Körpern hat das feste, bei 89° schmelzende, so charakteristische Eigenschaften, dass eine Verwechselung desselben mit einem seiner Isomeren undenkbar ist. Die beiden flüssigen dagegen sind einander so ähnlich, dass sie nur schwierig zu unterscheiden sind. Als Unterschiede hoben wir hervor, dass das von Stüber und mir erhaltene bei — 28° nicht erstarrt, sich in rauchender Salpetersäure erst beim Erwärmen löst und dabei ein sogleich festes, bei dreimaligem Umkrystallisiren constant bei 60—61° schmelzendes Mononitroderivat liefert, während das Riese'sche in der Kälte erstarrte, sich in rauchender Salpetersäure unter starker spontaner Erhitzung löste und neben einem öligen ein ebenfalls ganz constant (an demselben Thermometer) bei 58° schmelzendes Nitroderivat lieferte. Trotz der sehr geringen Differenz im Schmelzpunkte der Nitroderivate konnten wir uns, da dieselbe durchaus constant blieb, bestimmt für die Verschiedenheit der beiden Substanzen aussprechen.

Da Stüber und ich von dem Riese'schen Dibrombenzol, welches sich beim Bromiren des Benzols neben dem festen in kleiner Menge bildet, nur geringe Mengen zur Disposition hatten, so war mir daran gelegen, die Versuche im grösseren Maassstabe zu wiederholen. Ich verschaffte mir daher aus den chemischen Fabriken der HH. Marquardt in Bonn und Kahlbaum in Berlin, welche festes Dibrombenzol fabriziren, die dort als Nebenprodukt gewonnenen flüssigen

[1]) Diese Berichte V, S. 52. Annalen 165, 179.
[2]) Dissertation, Zürich. Annalen 164, 178.

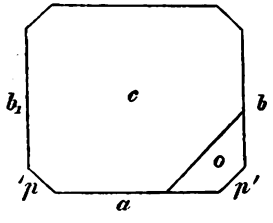
Digitized by Google

Produkte, welche ich in Gemeinschaft mit Dr. Wurster untersuchte, und aus welchen wir nach dem Verfahren von Riese eine erhebliche Menge des flüssigen Dibrombenzols isolirten. Wir hatten hierbei Gelegenheit, über das Verhalten dieses Körpers in niederer Temperatur eine bemerkenswerthe Beobachtung zu machen. Riese giebt an, dass sein Dibrombenzol in der Kälte erstarre und bei — 1° schmelze. Wir fanden nun, dass das Produkt immer nur theilweise erstarrte, und als wir das Ausgeschiedene, welches sich beim Stehen in der Mutterlauge bei Zimmertemperatur wieder vollständig verflüssigte, auf einem Bunsen'schen Saugfilter, das (vermittelst eines Doppeltrichters) von einer starken Kältemischung umgeben und mit einer solchen bedeckt war, abfiltrirten, konnten wir uns leicht überzeugen, dass der feste Bestandtheil gewöhnliches Paradibrombenzol sei; nach dem Absaugen der Mutterlauge blieb es nun auch in der Wärme fest. Indem wir das Filtrat so oft (6—8 Mal) in der gleichen Weise behandelten, bis sich nichts Festes mehr daraus abscheiden liess, erhielten wir daraus einerseits ziemlich viel festen Dibrombenzols, andererseits eine beträchtliche Quantität des Riese'schen flüssigen Dibrombenzols, welches nun aber in einer Kältemischung aus Chlorcalcium und Eis nicht mehr erstarrte. Ohne Zweifel enthielt auch das Produkt Riese's, welcher nur kleine Mengen davon besass, und welcher die obige Operation der Entfernung des festen Dibrombenzols nur einmal und ohne Eisfilter ausführte, noch Paradibrombenzol und verdankte diesem die Eigenschaft, in der Kälte zu erstarren. Auffallend ist es übrigens, dass Körner (*Gazetta chimica* 1874, 337), welcher neuerdings das Riese'sche Dibrombenzol ebenfalls dargestellt hat, den Schmelzpunkt desselben auch zu — 1° angiebt, während das, wie oben beschrieben, gereinigte Produkt unter keinen Umständen zum Erstarren gebracht werden konnte, selbst wenn man in der Kältemischung von Chlorcalcium und Eis mit einem scharfen Glasstabe die Innenwand des dasselbe enthaltenden Gefässes kratzte. Körner's Angabe verdient um so mehr Beachtung, als er sein Dibrombenzol als von absolut constantem Siedepunkte und überhaupt als einen Körper beschreibt, welcher alle Kriterien vollständiger Reinheit besitzt. Wie die Verschiedenheit unserer Beobachtungen sich erklärt, vermag ich durchaus nicht zu entscheiden. Ich kann natürlich nicht mit Bestimmtheit behaupten, dass nicht irgend eine geringe Verunreinigung unser Produkt am Erstarren verhinderte; ebensowenig aber scheint mir die Annahme absolut ausgeschlossen, dass Körner's Produkt festes Dibrombenzol enthalten habe; denn er bereitete es aus Orthoderivaten, die in kleiner Menge bei der Darstellung von Paraderivaten als Nebenprodukte entstehen, und die daher sehr wohl etwas Paraverbindungen enthalten können, welche dann schliesslich zur Bildung von Paradibrombenzol führen müssen.

Digitized by Google

Die so geringen Unterschiede der beiden flüssigen Dibrombenzole, sowie unsere Beobachtung [1]), dass eine der Verschiedenheiten (die Fähigkeit des Riese'schen, in der Kälte zu erstarren) bei der Reinigung im grösseren Maassstabe verschwand, scheint bei Manchen den Verdacht erregt zu haben, die beiden flüssigen Dibrombenzole seien nicht isomer, sondern identisch [2]). Um nun diese Frage definitiv zu erledigen, war es mir sehr wünschenswerth, die krystallographischen Eigenschaften der beiden Nitroderivate, die sich vom Riese'schen und von dem von Stüber und mir erhaltenen Dibrombenzol ableiten, kennen zu lernen, da hierdurch die Frage nach Identität oder Isomerie unzweideutig beantwortet werden konnte, während die grosse Aehnlichkeit derselben und die geringe Differenz im Schmelzpunkte eine absolut sichere Unterscheidung auf anderem Wege sehr schwierig machen. Durch langsames Krystallisirenlassen gelang es mir, beide Nitroprodukte in schönen, nach allen Seiten regelmässig ausgebildeten, lichtgelben Krystallen von mehreren Millimetern Länge zu erhalten. Hr. Prof. P. Groth in Strassburg hatte auf meine Bitte die Güte, dieselben krystallographisch zu untersuchen und machte mir über das Resultat seiner, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Bodewig ausgeführten Messungen folgende Mittheilungen, durch welche die totale Verschiedenheit der beiden Nitrodibrombenzole mit Sicherheit festgestellt ist:

1) Nitrodibrombenzol von Meyer und Stüber (Schmelzp. 60—61°).



„Krystallsystem: triklinisch.

Axenverhältniss (Brachydiag.: Makrodiag.: Vertikale):

$$a : b : c = 0.8870 : 1 : 1.6960.$$

Winkel der drei Axenebenen:

$$A = 66^0\ 32', \quad B = 97^0\ 12', \quad C = 89^0\ 1'.$$

Winkel der Axen ($b : c$, $a : c$, $a : b$):

$$\alpha = 66^0\ 28', \quad \beta = 97^0\ 25', \quad \gamma = 92^0\ 4'.$$

Die Krystalle sind vierseitige, fast rechtwinklige, kleine Prismen,

[1]) Diese Berichte VI, S. 1492.

[2]) Vgl. Fittig, Org. Chem. 1874, S. 283.

Digitized by Google

in der Figur auf eine senkrecht zur Vertikalen stehende Ebene projicirt dargestellt, gebildet vorherrschend von den Flächen $a = \infty \breve{P} \infty$, $b = \infty \breve{P} \infty$, an den Enden von $c = oP$. Sehr schmal treten noch auf $'p = \infty, 'P$, $p' = \infty P'$, und selten $o = P'$, Letzteres wegen seiner Kleinheit nur ganz ungefähr zu messen.

Die Kantenwinkel sind:

	Berechnet.	Beobachtet.
$a : b =$	—	* 90° 59′
$a : 'p =$	136° 44′	136 30
$b_1 : 'p =$	—	*134 15
$a : p' =$	135 33	135 43
$b : p' =$	133 42	133 18
$a : c =$	—	* 97 12
$b : c =$	—	* 66 32
$o : a =$	—	*130 57
$o : b =$	101 19	101 23 appr.
$o : c =$	132 0	130 13 -

Keine Spaltbarkeit.

Die optische Untersuchung zeigte, dass die Polarisationsrichtungen auf allen vertikalen Flächen geneigt gegen die Axe c stehen."

2) Nitrodibrombenzol von Riese (Schmelzp. 58°).

„Krystallsystem: monoklinisch.

Tafelförmige, hellgelbe Krystalle, gebildet von $c = oP$, $p = \infty P$ und ganz untergeordnet $a = \infty \breve{P} \infty$. Da keine Pyramiden oder Domenflächen vorhanden waren, konnte das Verhältniss der verticalen Axe zu den beiden andern nicht bestimmt werden.

Die matten Flächen gestatteten nur approximative Messungen, welche ergaben:

$p : p$	vorn	59° 0′	
$c : a$	-	101 29	
$c : p$	-	95 15	(ber. 95° 38′).

Spaltbar nach $\infty \breve{P} \infty$ vollkommen, nach $\infty \breve{P} \infty$ deutlich. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebne; durch eine Spaltungsplatte nach a sind beide Axen, einen scheinbaren Winkel von c. 80° bildend, sichtbar."

Die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole, welche Stüber und ich von Anfang an behauptet haben, ist somit in unzweifelhafter Weise festgestellt [1]).

Zürich, November 1874.

[1]) Die in dieser Mittheilung gebrauchten Ortsbezeichnungen „Ortho", „Meta" und „Para" sind im Sinne des Fittig'schen Vorschlages (Zeitschr. f. Chem. 1871 S. 587) gebraucht.

Digitized by Google

449. C. Wurster und E. Nölting: Zur Constitution einiger substituirter Benzole.

(Eingegangen am 6. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von theoretischen Gesichtspunkten ausgehend, hatten wir im Laufe des letzten Semesters eine Anzahl Versuche über Brom- und Nitro-Anilin und Phenolderivate angestellt, die zum Theil schon beendigt waren, zum Theil im Winter fortgeführt werden sollten. Vor einigen Tagen fanden wir jedoch im Octoberheft der *Gazzetta Chimica* eine Abhandlung Körner's, die den gleichen Gegenstand mit grosser Ausführlichkeit behandelt. Wir werden natürlich von der weiteren Verfolgung unserer Untersuchung abstehen und veröffentlichen hiermit in aller Kürze die von uns bis jetzt erhaltenen Resultate, die, in so weit sie mit den Versuchen von Körner zusammenfallen, dieselben, kleine Abweichungen ausgenommen, bestätigen und theilweise denselben als Ergänzung dienen.

Die Einwirkung von Brom auf Nitranilin haben auch wir untersucht. Aus dem 1 4 Nitranilin (aus Acetanilid) erhielten wir durch Bromwasser ein Dibromnitranilin $C_6 H_2 Br_2 NO_2 NH_2$ vom Schmelzpunkt 204° (Körner 202°.5), das in allen Eigenschaften mit Körner's Verbindung übereinstimmt. (Gefd. 54.13 Brom, berechnet 54.05). Das aus dem 1 3 Nitranilin (aus Binitrobenzol) entstehende Tribomnitranilin hatten wir noch nicht im Zustande vollständiger Reinheit.

Aus 1 3 Bromanilin (dem Binitrobenzol entsprechend) erhielten auch wir durch Bromwasser[1]) Tetrabromanilin, Schmelzp. 116°—117° (Körner 115°.3) (gefunden 78.10 pCt. Brom, berechnet 78.21) und aus demselben mit Salpetrigäther das Körner und A. Mayer'sche Tetrabrombenzol, Schmelzp. 96°, nach dem Sublimiren 98° (Körner 97°.2 [2]), früher 96°, A. Mayer 98°).

Endlich haben wir schon vor längerer Zeit das gewöhnliche Tribromanilin (aus Anilin und Bromwasser) in ein Tetrabrombenzol übergeführt, welches sich mit dem von A. Mayer und Körner aus Tribromphenol mittelst fünffach Bromphosphor erhaltenen als identisch erwies.

Tetrabrombenzol aus Tribromanilin.

Das rohe Tribromanilin wurde mit HNO_3 übergossen und $N_2 O_3$ eingeleitet, bis sich Alles gelöst hatte; sodann wurde mit $H_2 SO_4$ versetzt und Bromwasser hinzugefügt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Das Perbromid $C_6 H_2 Br_3 N_2 Br_3$ wurde auf diese Weise

[1]) A. Mayer, Annalen Chem. und Pharm. 187, pag. 227.
[2]) Körner, ibid., pag. 218.

Digitized by Google

als schön gelber, krystallinischer Körper erhalten. Auch die salpetersaure und schwefelsaure Diazoverbindungen, von denen wir einen kleinen Theil isolirten, krystallisiren sehr schön, erstere in schwach gelben, letztere in weissen Nadeln. Das Nitrat und das Perbromid verpuffen beim Erhitzen, das Sulfat dagegen nicht. Das Perbromid wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt, das entstandene Tetrabrombenzol mit ein wenig Alkali, um Spuren von Phenol zu entfernen, sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet, aus einer Retorte der fractionirten Destillation unterworfen und in 4 Antheilen, 260° —280°, 280°—300°, 300°—320° und über 320°, aufgefangen. Die erste Fraction bestand fast nur aus Stüber'schen Tribrombenzol, das sich regenerirt hatte, die zweite enthielt ein schwer zu trennendes Gemenge, die dritte und vierte fast reines Tetrabrombenzol.

III schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 99°.5 (Mayer 98°) und ergab:

	Berechnet für $C_6 H_2 Br_4$.	Gefunden.
Brom	81.22	81.16.

IV schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 98°.5 und ergab 81.74 pCt. Brom, enthält also wahrscheinlich eine Spur höher gebromten Benzols.

Die Identität mit dem A. Mayer'schen Tetrabrombenzol wurde durch Vergleichung der Eigenschaften, Schmelzpunkt (das andere schmilzt bei 137°—140°),[1]) Darstellung des Mono- und Dinitroproduktes, Eigenschaften und Schmelzpunkte derselben, festgestellt.

Tribromanilin und Tribromphenol sind folglich analog constituirt.

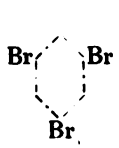
Constitution des Tetrabrombenzols. (Schmelzpunkt 98°.5.)

Zur Zeit, als wir diesen Versuch anstellten, konnten wir nichts Bestimmtes über die Constitution des Tetrabrombenzols angeben; demnach veröffentlichten wir Nichts und beschäftigten uns damit, die Constitution des Tribromanilins festzustellen. Dies ist nun jetzt in ausgezeichneter Weise von Körner gethan, sodass weitere Versuche unnöthig geworden sind.

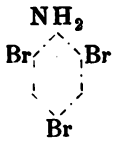
Das Tribrombenzol von Mitscherlich ist sicher 1 2 4; Körner hat ein neues dargestellt, dem mit Sicherheit die 1 2 3 Stellung zukommt, das Stüber'sche (aus Tribromanilin durch Salpetrigäther entstehende) kann also nur 1 3 5 sein. Durch diesen Nachweis, im Zusammenhang mit unseren Arbeiten, ist nun auch die Stellung des Tetrabrombenzols und des Tetrabromanilins gesichert. Tribromanilin ist 1 2 4 6 (NH_2 in 1), Tetrabrombenzol 1 2 4 6 oder 1 2 3 5, Tetrabromanilin 1 2 3 4 6 (NH_2 in 1), wie folgende Formeln zeigen:

[1]) Kekulé, Annalen 187, p. 170.

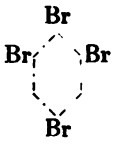
Digitized by Google



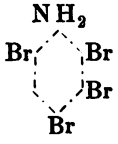
Tribrombenzol
von Stüber.
Schmelzpunkt 118°.5.



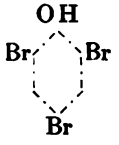
Gewöhnliches
Tribromanilin.
Schmelzpunkt 117°.



Tetrabrombenzol
von A. Mayer
aus Tribromphenol.



Tetrabromanilin.
(Körner, Wurter
und Nölting).



Tribromphenol.
(Direct aus Phenol
und Brom.)

Die Stellung des Tribromphenols ist dadurch auch festgestellt: es ist analog der Pikrinsäure constituirt, was durch seine Ueberführung in dieselbe beim Behandeln mit HNO_3 schon wahrscheinlich gemacht, jedoch nicht nachgewiesen war.

Ueber einige nicht in Körner's Arbeit einschlagende Versuche mit 1 3 Bromanilin und 1 3 Bromphenol werden wir später berichten.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, 31. October 1874.

---

450. R. Godeffroy: Eine neue Eigenschaft des Glycerins.

(Eingegangen am 12. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Untersuchung eines chemisch reinen Glycerins aus der k. k. Apollokerzen-Fabrik in Wien fand ich, dass dasselbe, auf 150° C. erhitzt, Feuer fing und mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme verbrannte, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten oder irgend einen Rückstand zu hinterlassen. Das Glycerin hatte ein specifisches Gewicht von 1.2609.

Diese mir neu erscheinende Eigenschaft des Glycerins gestattet es auch, Glycerin mit geringerem specifischem Gewichte mit Docht zu entzünden. Bringt man nämlich in eine offene Porcellanschaale ein nicht zu verdünntes Glycerin und etwas Docht oder Baumwolle, so lässt sich letztere entzünden und brennt mit blauer Flamme ruhig fort, auf Kosten des Glycerins, ohne den geringsten Geruch zu verbreiten, selbst auch nicht nach dem Auslöschen.

Laboratorium des allg. öst. Apoth.-Vereins in Wien.

Digitized by Google

451. Eugen Demole: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In No. 8 dieser „Berichte“, S. 641 (1874), habe ich eine Methode angegeben, um Glycol zu machen, welche darin besteht, 18 Stunden lang ein Gemisch von gleichen Molekülen $C_2H_4Br_2$ und $C_2H_3KO_2$ mit einem Ueberschusse von Alkohol von 80 pCt. bis zum Aufwallen zu erwärmen.

In diesen Artikel hat sich ein Fehler eingeschlichen: es ist nicht Alkohol von 80 pCt., sondern von 91 pCt., den man anwenden muss. Unter dieser Bedingung ist die Aubeute an Glycol zuverlässig. Nächstens hoffe ich von den Versuchen, die ich unternommen habe, um diese Reaction zu erklären, Rechenschaft ablegen zu können.

Genf, Laboratorium von Ador u. Rilliet, im Nov. 1874.

---

452. Richard Maly: Ueber die Entstehung der Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) durch Gährung.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.

In meinen Untersuchungen über die Quelle der Magensaftsäure in den Liebig'schen Annalen 173, S. 227, habe ich mitgetheilt, dass sich unter dem Einflusse von Magenschleimhaut aus den gewöhnlichen Zuckerarten leicht in grossen Mengen Milchsäure gewinnen lasse Man braucht zu diesem Zwecke nur eine entsprechend verdünnte Rohrzucker-, Traubenzucker-, Milchzucker- oder Dextrinlösung auf eine Temperatur von 20 bis 40° C. zu bringen und eine Partie zerhackter Schweinsmagenmucosa zuzusetzen. Schon nach Kurzem fängt deutliche Säurebildung an, und wenn man die gebildete Säure von Zeit zu Zeit neutralisirt, aber mit der Vorsicht, dass die Reaction des Gemisches nie alkalisch wird, so geht die Säurebildung weiter, so lange Zucker vorhanden ist, und es ist dann leicht möglich, nach 2—4 Tagen und nach vorherigem Zusatz von Schwefelsäure die Milchsäure mit Aether auszuschütteln und in beliebiger Menge zu gewinnen.

Wie ich am angegebenen Orte gezeigt habe, ist die hierbei entstehende Milchsäure das Product eines aus dem Material der todten Magenschleimhaut sich erzeugenden Fermentes, und zwar nicht eines formlosen, sondern eines geformten Fermentes, das in seinem mikroskopischen Aussehen mit dem auf andere Weise sich bildenden Milchsäureferment übereinstimmt. Die lebende Magenschleimhaut hat nicht das Vermögen, aus Kohlehydraten Milchsäure zu bilden.

In der That war auch der grösste Theil der von mir erhaltenen Milchsäure mit der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure identisch, worüber Beleganalysen l. c. angeführt sind. Ich habe jedoch damals nicht mit-

Digitized by Google

getheilt, dass neben der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure bei meinen Versuchen zwar nicht immer, aber doch etwa in der Hälfte der Fälle, auch eine kleine Menge Fleischmilchsäure (Paramilchsäure) sich bildete, die durch die Analyse des Zinksalzes und dessen grössere Löslichkeit erkannt wurde.

Ich habe mehrfach die betreffenden durch Schleimhautstücke eingeleiteten Gährungsversuche modificirt, konnte aber nicht eruiren, unter welchen Umständen sich die Fleischmilchsäure bildete. In einem Falle, und zwar in dem sofort mitzutheilenden, war die ganze Menge der gebildeten Säure Fleischmilchsäure.

Zweiprocentige Traubenzuckerlösung wurde mit einem grösseren Stück zerhackter Schweinsmagenmucosa bei 30—40° C. digerirt.

Nach 14 Stunden wurden 12 CC. Normalnatron und nach Kurzem noch ebensoviel hinzugefügt. Nach dem Einengen im Wasserbade und Zusatz von Schwefelsäure wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und aus dem Aetherextract mittelst Zinkoxyd ein Zinksalz dargestellt und dieses einmal aus Wasser umkrystallisirt. Es bestand aus ganz weissen Nädelchen und Krusten und gab nach eintägigem Trocknen über Schwefelsäure:

		Paramilchsaures Zink enthält:
Wasser	12.60 pCt.	12.90 pCt.
Zinkoxyd	29.46 -	29.03 -

Zufällig war diese Milchsäuredarstellung die erste, bei der das Zinksalz analysirt wurde, und es ist deshalb das erhaltene Material nicht sehr beachtet worden, in der Hoffnung, dass immer dasselbe Salz erhalten werden würde. Es hat sich aber gezeigt, dass dessen Bildung von Einflüssen abhängt, die nicht ermittelt werden konnten, und ich habe in der Folge zwar noch Fleischmilchsäure erhalten, aber nicht allein, sondern mit grösseren Quantitäten Gährungsmilchsäure gemengt. Zur Trennung beider wurde die so sehr verschiedene Löslichkeit der Zinksalze benutzt und diese fractionirt krystallisirt.

So waren z. B. die Zinksalze, die aus einer anderen mit Schleimhautstückchen vergohrenen Traubenzuckerlösung erhalten worden waren, folgendermaassen zusammengesetzt:

	Kryst. I.	Kryst. II.	Kryst. III.	Berechnet. Gährungs-Milchsäure.	Berechnet. Fleisch-Milchsäure.
Wasser	18.14	17.7	14.4	18.18	12.90
Zn O im krystall. Salz .	27.51	27.6	29.1	26.70	29.03
Zn O im wasserfreien Salz	33.61	33.60	33.80	33.33.	

Die dritte (löslichste) Krystallisation war also dem fleischmilchsauren Zink schon sehr ähnlich zusammengesetzt; sie wurde mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Wassermenge übergossen, 24 Stun-

Digitized by Google

den unter Umschütteln stehen gelassen und dann abfiltrirt. Der eine Theil dieser Lösung wurde langsam abgedunstet, wobei keine Krusten, sondern eine aus leicht aufzurüttelnden, gleich gestalteten Nädelchen bestehende Krystallisation erhalten wurde, die, mit Alkohol abgespült und lufttrocken gemacht, bei der Analyse gab:

		Berechnet.
Wasser	13.6 pCt.	12.9
Zn O	29.1 -	29.0.

Der andere Theil der obigen Lösung diente zu einer Löslichkeitsbestimmung; 4.086 Grm. Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen und Verglühen 0.0725 Grm. Zn O = 0.25 Grm. krystallisirtes Zinksalz (mit $2 H_2 O$). Das Löslichkeitsverhältniss des fleischmilchsauren Zinkes ist nach Wislicenus' Bestimmungen[1]) im Mittel

1 : 17.5,

während aus obigem Versuche sich ergiebt:

1 : 16.3.

Vom gährungsmilchsauren Zink löst sich 1 Theil erst in circa 58 bis 63 Theilen Wasser, es ist daher dadurch allein jede Verwechslung ausgeschlossen.

Nachdem ich dann bei zwei Gährungsversuchen hintereinander, einmal mit Milchzucker, einmal mit Traubenzucker, keine oder doch für die Analyse ungenügende Menge Zinkparalactats erhalten hatte, wurde dann noch einmal unter anscheinend denselben äusseren Umständen durch Einwirkung von Magenmucosa auf Traubenzuckerlösung Fleischmilchsäure erhalten. Man liess dabei die eine Portion bei 20° C., die andere im Warmbad bei 40° zu Milchsäure vergähren, beide durch 4 Tage. Die weitere Behandlung der Abscheidung der Milchsäure war, wie vorher erwähnt. Nachdem aus jeder Portion das Zinksalz dargestellt und die Hauptmasse (aus gährungsmilchsaurem Salze bestehend) auskrystallisirt war, wurde aus den betreffenden Mutterlaugen mit viel Alkohol die noch vorhandene Menge des Salzes ausgefällt. Da dieses mit Alkohol gefällte Zinksalz in beiden Portionen genau gleich zusammengesetzt war (jedes enthielt 17.8 pCt. Krystallwasser), so wurden sie vereinigt, mit nur wenig Wasser angerührt, sodass der grösste Theil ungelöst blieb, die Lösung am andern Tage abfiltrirt, über Schwefelsäure gestellt, bis sich wieder eine Krystallisation einstellte, diese letztere ebenfalls entfernt und das nun noch in der Mutterlauge befindliche Salz nach dem Auskrystallisiren analysirt. Es gab nach 2tägigem Stehen über Chlorcalcium:

Wasser 13.3 pCt.,

[1]) Liebig's Annalen 167, 314.

Digitized by Google

seine Lösung lenkte die Polarisationsebene schwach, aber deutlich nach links, und das Löslichkeitsverhältniss in der eben erwähnten letzten Mutterlauge war bei circa 20°

1 : 12.1.

Die Lösung war also noch übersättigt, etn Fall, der, wie man seit Wislicenus weiss, bei diesem Salze sehr gewöhnlich auftritt. Wislicenus selbst fand in der Mutterlauge einer heiss bereiteten Lösung ebenfalls einmal genau 1 : 12.1.

Nach alledem kann an der Entstehung von Fleischmilchsäure durch Gährung nicht mehr gezweifelt werden. Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass in dem als Gährungserreger angewandten Materiale, in der Magenschleimhaut, die Fleischmilchsäure nicht gesteckt haben kann, schon wegen der Menge der gewonnenen Säure nicht. Uebrigens lag das betreffende Schleimhautstück oder der daraus gehackte Brei früher immer längere Zeit unter Wasser, selbst unter fliessendem.

Ich habe schon in meiner Eingangs erwähnten Untersuchung gezeigt, dass, wenn man die im Verlaufe der Gährung auftretenden Bacterien (ausschliesslich Stäbchenbacterien) tödtet, dann keine weitere Milchsäureproduction statthat, eventuell, dass sie gar nicht eintritt, wenn man von vornherein die Lebensbedingungen durch Carbolsäurezusatz abschneidet. Es muss also auch die Fleischmilchsäure ein Product geformter Fermente sein.

Obwohl wir bisher gewohnt waren, die Fleischmilchsäure nur im Muskel zu finden, so kann ihre Entstehung bei der Gährung und neben der Gährungsmilchsäure doch nicht seltsam erscheinen, seit durch die Untersuchungen von Wislicenus nachgewiesen ist, dass die eigentliche Fleischmilchsäure (die Paramilchsäure) in ihrer Structur mit der Gährungsmilchsäure identisch ist (denn beide geben dieselben Zersetzungs- und dieselben Oxydationsproducte), und dass es sich dabei nur um eine feinere, physikalische Isomerie handeln kann, die ihren Ausdruck in der verschiedenen Grösse des Krystallwassergehaltes und der optischen Activität findet.

Als Material, aus dem die Fleischmilchsäure des Muskelsystems entsteht, werden nunmehr auch die gewöhnlichen Kohlehydrate in Erwägung gezogen werden müssen; bislang hat man dabei (Hilger und Andere) immer blos an den Inosit gedacht, welcher allerdings auch in Berührung mit Käse Fleischmilchsäure liefert.

Ebenso gewinnt der Ort im Organismus, in den die Entstehung der genannten Säure zu verlegen ist, eine grössere Breite; denn der Traubenzucker ist nicht auf den Muskel beschränkt, sondern von sehr allgemeiner Verbreitung.

Endlich wird auch die fermentative Entstehung der Fleischmilchsäure im Thier nicht unwahrscheinlich, wenn man sich erinnert, dass

Digitized by Google

die Säurebildung im frisch ausgeschnittenen Muskel verhindert wird durch Erhitzen auf 100°.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht versäumen zu erwähnen, dass ich vor ein paar Jahren Fleischmilchsäure im Organismus weit ab vom Muskel nachgewiesen habe. Es handelte sich um eine dicke Ovarialcystenflüssigkeit. Nachdem die Hauptmasse der Albuminkörper mit Alkohol ausgefällt worden war, wurde das weingeistige Filtrat trocken gedampft, nacheinander mit Aether, mit absolutem Alkohol und dann nach dem Ansäuern noch einmal mit Aether ausgezogen. Dieser letztere Auszug war eingeengt ein saurer Syrup, der fast nur aus Milchsäure bestand. Das damit dargestellte Zinksalz war zweimal umkrystallisirt und dann weiss geworden. Ich setze die bei der Analyse dieses Salzes gewonnenen Zahlen hierher, da meine Arbeit über die Ovarialflüssigkeit in einem wenig bekannten Journale [1]) steht:

	Gefunden.	Ber. f. fleischmilchs. Zink.
Wasser	12.81	12.90
Zinkoxyd	29.17	29.03.

Schliesslich sei noch Folgendes erwähnt: als unter den Variationen, welche bei der Vergährung der Zuckerarten mittelst Schleimhautgewebe vorgenommen wurden, einmal (unter Anwendung von Dextrin) die Dauer der Gährung auf 6—7 Tage ausgedehnt worden war, zeigte sich die mit Aether ausgeschüttelte Säure nicht syrupös, sondern erstarrte zu harten Krystallen, die alle Reactionen der Bernsteinsäure gaben. Das Silbersalz enthielt 64.4 pCt. Ag; ber. 65.06 pCt.

Insbruck, med.-chem. Laboratorium.

---

453. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure.

(Eingegangen am 16. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure.

In der vorigen Mittheilung (S. 1382) habe ich gemeldet, dass sich, nach Entfernung des Bromoforms, durch Aether eine Säure ausziehen lässt; vermittelst einiger Tropfen Wasser scheidet sich aus der letzteren eine Krystallmasse ab, die nach Reinigung bei 142° schmilzt; das neue Produkt ist Bibromacetonitril:

Stickstoff	gefunden	7.23 pCt.,	gefordert	7.04 pCt.
Brom	-	80.36 -	-	80.40 -

Die Entstehung lässt sich ganz leicht erklären durch die Annahme,

[1]) Berichte des naturwiss.-med. Vereins in Innsbruck, Jahrg. 1872.

Digitized by Google

dass sich aus der Cyanessigsäure in erster Linie Bibromcyanessigsäure bildet, welche sich dann, ganz ähnlich wie ich von der ersten Säure fand, unter Kohlensäureabspaltung zersetzt:

$$Cy.CH_2.COOH + 2Br_2 = CyCBr_2.COOH + 2BrH$$
$$Cy.CBr_2.COOH = CO_2 + CBr_2H.Cy.$$

Ich habe wirklich versucht, durch Einwirkung der geforderten Menge Brom auf Cyanessigsäure in ätherischer Lösung das erste Produkt zu erhalten; es bleibt in diesem Falle, nachdem unter Bromwasserstoff-Entwicklung eine Reaction eingetreten und nach vorsichtiger Entfernung des Aethers, eine Säure zurück, die schon bei 60° unter heftiger Kohlensäure-Entwicklung und Abscheidung von Bibromacetonitril zersetzt wird. Die Bildung von Bromoform aus dem letztgenannten Produkt wird wahrscheinlich unter vorhergehender Bildung von Tribromessigsäure erfolgen. Ich beabsichtige jedoch nicht, dieses weiter zu verfolgen; mein Zweck war nur, die Cyanessigsäure kennen zu lernen, und es liefert diese Reaction das Resultat, dass, Brom gegenüber, im Molecül $CN---CH_2---COOH$ die Kohlenstoffbindung zwischen den Gruppen CN und CH_2 stärker ist, wie die zwischen $COOH$ und CH_2.

Aethylmalonsaures Kali.

Wird Malonsäure-Aethyläther mit einem Molekül Kali, beide in alkoholischer Lösung, behandelt, so erstarrt die ganze Menge zu einem Krystallbrei, der, mit trockenem Aether ausgewaschen, das verlangte Produkt hinterlässt:

Aschegehalt: gefunden 38.07 pCt., gefordert 37.64 pCt.

Bei Erwärmung spaltet sich dieses Salz, ganz wie Henry für das entsprechende Oxalsäurederivat fand, in Malonsäure-Aether und malonsaures Kali.

Chlormalonsäure-Aethyläther.

Aethylmalonsaures Kali wirkt auf Phosphorpentachlorid unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Chlorkalium ein; nach Entfernung des ersteren geht ungefähr zwischen 170° und 180° eine Flüssigkeit über von den Eigenschaften des Chlormalonsäure-Aethyläthers:

$$COOK.CH_2.COOC_2H_5 + PCl_5 =$$
$$POCl_3 + ClK + COCl.CH_2.COOC_2H_5.$$

Er zersetzt sich mit Wasser, wie ein Säurechlorid; in der so erhaltenen Flüssigkeit tritt bei Erwärmung mit Kali Alkohol auf, während sich aus dem Rückstand Malonsäure erhalten lässt. Ich hoffe hieraus vermittelst Schwefelharnstoff Sulfobarbitursäure zu erhalten, ähnlich wie Schwefelhydantoïn aus Chloressigsäureäther und Sulfoharnstoff entsteht.

Utrecht, Laboratorium des Hrn. Mulder.

Digitized by Google

454. Alex. Naumann: Dissociation des Kupfervitriols.

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit Jahren angestellte Experimentaluntersuchungen über die Zersetzung und Rückbildung wasserhaltiger Salze haben mich bezüglich der Dampfspannungen der letzteren zu einem abweichenden Ergebnisse geführt, als zu welchem Debray [1]) und neuerdings Wiedemann [2]) gelangt sind, wie ich glaube in Folge unzureichender Dauer ihrer Beobachtungen bei den jeweiligen Versuchstemperaturen. Vielleicht dient es zugleich zur Milderung der in dieser Sache erhobenen Prioritätsansprüche [3]), wenn ich das Verhalten des Kupfervitriols erläutere, welcher Körper wegen des Farbenwechsels bei Abgabe und bei Wiederaufnahme von Wasser eine eingehendere Beobachtung und weitergehende Schlüsse gestattet.

Der Schwerpunkt meiner Versuchsergebnisse liegt darin, dass sich für eine bestimmte Temperatur eine constant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten lässt. Aus theoretischen Gründen sollte zwar einem wasserhaltigen Salze bei gleicher und gleichbleibender Beschaffenheit in allen seinen Theilen für jede Temperatur eine ganz bestimmte Dampfspannung zukommen. Aber die durchweg gleiche und gleichbleibende Beschaffenheit lässt sich praktisch wohl kaum erreichen oder festhalten. Indem nämlich beim Erwärmen Wasser abgegeben und von Anfangs entwässerten Theilen theilweise auch wieder aufgenommen wird, ändert sich fortwährend der Zustand des erwärmten Krystalls oder Salzes und damit auch die Dampfspannung, wie das Verhalten des Kupfervitriols lehrt.

Setzt man nämlich einen im Vacuum des Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats befindlichen Kupfervitriolkrystall der Temperatur des Dampfs von siedendem Alkohol aus, so färben sich, bei hinreichender Grösse des Krystalls im Vergleich zum Rauminhalt des Vacuums, zunächst einzelne Stellen weiss, und zwar vorwiegend diejenigen, welchen durch ihre Berührung mit dem Quecksilber oder der Glasrohrwand zuerst die Wärme zugeführt wurde. Unter allmälig langsamer werdender Zunahme der Spannung breiten sich die hellen Stellen immer mehr aus und entstehen auch an vorher unangegriffenen Theilen der Krystalloberfläche. Aber selbst nach stundenlanger Beobachtung wächst die Spannung immer noch, wenn auch sehr langsam, während das Weiss der ursprünglich angegriffenen Stellen in ein Schmutzigweiss bis Grünweiss übergegangen, dagegen der Krystall

[1]) Compt. rend. 66, 194; Jahresber. für Chemie 1868, 75.
[2]) Pogg. Ann. 1874, Jubelbd. 474; Journ. f. pract. Chem. (2) 9, 388.
[3]) Compt. rend. 1874, 79, 895; diese Berichte VII, 1548.

Digitized by Google

bis in grössere Tiefe angegriffen worden ist. Dabei kann es vorkommen, dass einzelne Flächen des Krystalls ganz blau geblieben sind, und dass bei Wiederholung des Versuchs nach vorherigem langsamen Erkalten, wodurch sich die angegriffenen Stellen wieder bläulich färbten, gerade die früher unveränderten Flächen nun in erster Linie in Anspruch genommen werden.

Die erwähnte Dunkelung der früheren Angriffspunkte der Zersetzung in Folge der Wiederaufnahme von Wasser bei fortwährender Zunahme der Dampfspannung lehrt, dass dem wasserärmeren Kupfersulfat eine niedere Spannung zukommt, als dem noch nicht entwässerten Kupfervitriol, und dass von einer Gleichgewichtsspannung erst dann die Rede sein könnte, wenn durch theilweise Entwässerung der noch unzersetzten Krystalltheile und durch Wiederaufnahme von Wasser von Seiten der vorher und stärker entwässerten der Zustand der einzelnen Theile der Salzmasse ein ganz gleichmässiger geworden wäre, wozu wochen- oder gar monatelanges Erwärmen auf die nämliche Temperatur erforderlich sein würde.

Ist der Krystall verhältnissmässig klein, aber immerhin noch bedeutend grösser, als nöthig wäre, um den dargebotenen Raum vollständig mit Wasserdampf bei gegebener Temperatur zu sättigen, so wird sehr rasch die ganze Oberfläche angegriffen, um aber dann ebenfalls bei fortwährend steigender Dampfspannung allmälig wieder dunkler zu werden. Nach stundenlangem Erhitzen geht die Zunahme der Spannung so langsam vor sich, dass man versucht sein könnte, den Eintritt eines Gleichgewichtszustandes anzunehmen, wie z. B. in den unten mitgetheilten Versuchsreihen bei 78°. Von der Irrigkeit einer solchen Annahme konnte man sich jedoch überzeugen durch geduldige längere Beobachtung bei freilich schwierig zu erhaltender, lange Zeit ganz gleichbleibender Temperatur, oder durch eine geringe Temperaturerniedrigung, wie in den Versuchsreihen *IX* und *VII*, welche keine Abnahme, sondern nach einiger Zeit eine Zunahme der Spannung ergaben, zum Beweise, dass bei der vorhergehenden höheren Temperatur ein Gleichgewicht noch nicht erreicht war.

Wie bei den nämlichen Temperaturen in verschiedenen Versuchsreihen, die nach gleichen Zeiten eintretenden Dampfspannungen nicht übereinstimmen, so sind dieselben auch bei Wiederholung des Versuchs mit der nämlichen eingeführten Salzmenge verschieden. Die stärkste Veränderung der Gestalt und Structur tritt durch Wiederaufnahme von Wasser nach dem Erkalten ein. Bei Wiederholung des Versuchs ergiebt sich dann unter sonst gleichen Versuchsbedingungen für die nämliche Temperatur rascher die gleiche und dann eine höhere Dampfspannung, wie die Versuchsreihe *IX* erkennen lässt, und wogegen die Versuchsreihe *VII* nicht angezogen werden darf, da hier bei Wiederholung des Erwärmens durch Hängenbleiben des Krystalls im Vacuum

Digitized by Google

an den Glasrohrwänden die vorher auch durch die Berührung mit dem Quecksilber sehr wirksam vermittelte Wärmezuleitung erschwert war. Leitet man das Erkalten so, dass das Wasser sich nicht oben im Vacuum niederschlägt und dann nach und nach von dem Krystall unter Bildung vielfacher Erhebungen und Zerklüftungen wieder aufgewonnen wird, sondern dass dasselbe möglichst zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen und so der Einwirkung auf den Krystall entzogen wird, so bleibt letzterer seiner früheren Beschaffenheit näher und giebt bei wiederholtem Erwärmen ähnlichere Dampfspannungsverhältnisse, wie Versuchsreihe *X* zeigt im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen. Schon bei gewöhnlichen Zimmertemperaturen zeigten klare, ringsum gut ausgebildete Krystalle mit scharfen Kanten und glatten Flächen eine geringere Spannung, als weniger gut ausgebildete oder gar mit Bruchflächen behaftete Krystalle. Auch ging in den einzelnen Versuchsreihen beim Wiederabkühlen von höherer Temperatur auf gewöhnliche die Spannung nie wieder auf den niedrigeren Betrag derjenigen des über gewöhnliche Temperatur noch nicht erwärmten und dadurch in seiner ursprünglichen Structur und Beschaffenheit noch nicht wesentlich veränderten Krystalls zurück.

Als Belege für die vorhergegangenen Ausführungen seien nachstehende Auszüge aus einigen der durchgeführten Versuchsreihen mitgetheilt, bei welchen sich das Thermometer im Glasmantel des Apparats befand. Die unter „Dauer“ angegebenen Zeiten liegen zwischen der betreffenden Ablesung und der nächstvorhergehenden; die links davon stehenden Temperaturen herrschten entweder während dieser ganzen Zeit oder traten statt der um ein oder höchstens einige Zehntel Grad tieferen nächstvorhergehenden Temperatur allmälig ein, wie dies aus dem etwas umfassender mitgetheilten Temperaturgang des Alkoholdampfs in der Versuchsreihe *VII* ersichtlich ist. Die erste Beobachtung zählt nach Einbringung des Krystalls in das Vacuum. Die beim Einführen des Salzes in das offene Ende der mit Quecksilber gefüllten Röhre unvermeidlichen kleinen Fehler können die Bedeutung der aus nachstehenden Ergebnissen zu ziehenden Schlüsse nicht wesentlich beeinflussen, wie eine aufmerksame Vergleichung der einzelnen Versuchswerthe selbst lehrt.

Digitized by Google

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe IX.*

Ein 0.141 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, der vorher 30 Min. im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure gelegen hatte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen
15°	3 Min.	1	12.7	—	
9.6°	1 Tag	1	8.9	—	
16°	4 St.	1	13.6	—	
76.5°	15 Min.	120.3	—	—	Der auf dem Quecksilber schwimmende Krystall war nach wenigen Minuten auf der Oberfläche weiss.
77.8°	1 St.	166.5	—	—	
78°	15 Min.	172	—	—	
78°	15 Min.	175	—	—	
78°	15 Min.	178	—	—	Der Krystall war schmutzig weiss und noch ziemlich scharfkantig.
78°	15 Min.	181	—	—	
78°	15 Min.	**183.5**	326.8	—	
78.1°	1 St. 15 M.	189	—	—	Der Krystall war grünlich weiss und zeigte hier und da, besonders um die Kanten herum, Erhebungen, in Folge der Wiederaufnahme von Wasser.
78.2°	30 Min.	191	—	52.5	
10°	1 Tag	7.2	9.2	—	Der blauweiss und blaugrün gewordene Krystall zeigte vielfache Erhebungen und Ausblühungen.
14.5°	3 St.	8.4	12.3	—	
77.9°	30 Min.	172.5	—	—	Der Krystall hatte keine scharfen Kanten und keine ebenen Flächen mehr, sondern war mit einer theilweise etwas abgelösten Kruste von grünweisser und grünblauer Farbe überzogen.
78.1°	30 Min.	182.5	—	—	
78.3°	30 Min.	190	—	—	
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				
77.5°	5 Min.	190	—	—	
77.7°	5 Min.	190	—	—	

Digitized by Google

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
78°	10 Min.	191	—	—	
78°	5 Min.	191.5	—	—	
78°	5 Min.	192	—	—	
78°	5 Min.	**192.5**	326.8	—	
9.5°	1 Tag	6.8	8.9	—	
16°	3 St.	7.8	13.6	—	
78.3°	20 Min.	198	—	—	Die hellere, lockere Kruste des Krystalls war hier und da zerklüftet und gestattete einen Einblick auf den blauen Kern.
78.5°	50 Min.	199	—	54	
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				
76°	5 Min.	193	—	—	
77°	5 Min.	196	—	—	
77.7°	10 Min.	197	—	—	
78°	10 Min.	**197.8**	326.8	—	
78.2°	10 Min.	199	—	54	
10°	1 Tag	8.6	9.2	—	
8.8°	1 Tag	7.4	8.5	—	Der Krystall war in mehrere Stücke gesprungen und zeigte im Inneren eine noch blaue Schicht, die von den Stellen aus, wo früher die weissblaue Kruste geborsten war, ebenfalls von weissblauer Masse durchsetzt wurde.
14.4°	3 St.	11	12.2	—	

Digitized by Google

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe X.*

Ein 0.175 Grm. schwerer, klarer Kupfervitriolkrystall mit glatten Flächen und scharfen Kanten, welcher durch 5tägiges Liegen im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure an der Oberfläche grünweiss geworden war.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in ^{mm}	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
77.6°	5 Min.	116	—	—	
77.7°	15 Min.	154	—	—	
77.8°	30 Min.	177	—	53	
77.9°	50 Min.	188	—	55	Der Krystall war schmutzig weiss, hier und da mit grünweissen Streifen und Flecken. Die Kanten waren noch ziemlich scharf und die Flächen eben.
78°	1 St.	**191**	326.8	55.9	
11°	1 Tag	3.5	9.9	—	Beim langsamen Zurückgehen der Temperatur hatten sich nach 15 Minuten Erhebungen auf den Flächen gebildet, und längs einer Kante war die äussere Kruste aufgesprungen. Später hatte der Krystall im Ganzen eine hellblaue Farbe. Der Krystall hatte aber viel geringere Gestaltsänderungen erlitten, als sonst, weil das Abkühlen so geleitet worden war, dass sich das Wasser nicht wie sonst vorwiegend oben im Vacuum ansetzte und dann von dem Salz nach und nach wieder aufgenommen werden konnte, sondern grossentheils zwischen der Glasrohrwand und dem aufsteigenden Quecksilber eingeschlossen wurde. Dieser geringen Verschiedenheit in der Beschaffenheit des wasserhaltigen Salzes mag die Annäherung der Ergebnisse beim wiederholten Erwärmen im Alkoholdampf an diejenigen beim ersten Erwärmen zuzuschreiben sein.
13.3°	3 St.	3.6	11.4	etwa 20	
77.5°	5 Min.	126	—	—	
77.7°	35 Min.	174.5	—	—	
77.8°	40 Min.	180.5	—	—	
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				
77.7°	10 Min.	182	—	54.3	
77.8°	30 Min.	185	—	—	
77.9°	50 Min.	188.8	—	—	
78°	10 Min.	**189.2**	326.8	—	
10.6°	1 Tag	3	9.5	—	
8.7°	2 Tage	3	8.4	—	

Digitized by Google

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe VII.*

Ein grösserer Krystall von käuflichem, reinem Kupfervitriol, der 1 Tag im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure sich befunden hatte und danach an den Kanten einige hellere Fleckchen zeigte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
18°	1 Min.	9	15 4	—	
18.7°	1 St.	9	16.0	—	
19.5°	unbestimmt	9.7	16.7	—	
41.6°	20 Min.	15.8	59.5	—	Es wurde durch den Dampf einer siedenden Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff erwärmt.
77.2°	10 Min.	132	—	45	Der Krystall bekam weisse Fleckchen, besonders an den Berührungsstellen mit dem Quecksilber.
77.7°	20 Min.	205.6	—	57.5	Die weissen und nachher grünlich weissen Flecken auf einer in erster Linie angegriffenen Krystallfläche wurden durch ihre Ausbreitung immer mehr zusammenhängend. Einige vom Krystall abgelöste Flitter schwammen weiss auf dem Quecksilber.
77.9°	20 Min.	217	—	—	
78°	20 Min.	220	—	60.5	Die erwähnte Krystallfläche hatte ein matteres Weiss angenommen, auf den anderen noch blauen waren hier und da weisse Pünktchen entstanden, die sich in der Folge immer mehr zu Flächen ausbreiteten, während die früher angegriffenen Stellen durch Grünlichweiss in Grünblau übergingen.
78°	10 Min.	222	—	—	
78°	10 Min.	223	—	—	
78°	10 Min.	224	—	—	
78°	5 Min.	224.5	—	—	
78°	30 Min.	224.5	326.8	—	

Digitized by Google

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
18°	1 Tag	15	15.4	—	Der Krystall war hellblau geworden, an wenigen Stellen und besonders in der Nachbarschaft des Quecksilbers grünblau. Aus den kleinen Flittern auf dem Quecksilber und an der Glaswand waren Lösungströpfchen geworden.
18.8°	7 St.	16	16.1	—	
77.7°	20 Min.	181.3	—	58	Der Krystall blieb beim Sinken des Quecksilbers schiefquer im Glasrohr hängen, und es entstanden die weissen Stellen zuerst von den Berührungspunkten mit dem Glasrohr aus und ferner vorwiegend an rauhen Kanten und Ecken. Die dann vorwiegend angegriffene Fläche war eine andere, als beim früheren ersten Erhitzen im Alkoholdampf.
77.8°	20 Min.	206.8	—	—	
77.9°	10 Min.	211.5	—	—	
77.9°	45 Min.	217	—	61.5	Der Krystall fiel schliesslich wieder herunter auf das Quecksilber.
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				
77.75°	5 Min.	210	—	—	
77.75°	25 Min.	217.5	—	—	
77.9°	40 Min.	220	—	—	
78°	25 Min.	221	—	—	
19.5°	1 Tag	16.6	16.7	—	Während des Erkaltens wurden die zuletzt angegriffenen Stellen mattweiss, die früheren grünlichweiss, die ältesten grünblau. Dann bekamen die früheren Flecken ein helleres Blau. Es waren Lösungströpfchen vorhanden.
19.8°	1 Tag	17.1	17.2	—	
76.8°	5 Min.	123	—	—	
77.6°	35 Min.	203.5	—	—	
77.9°	1 St.	216.5	—	—	
77.9°	50 Min.	218	—	—	
	Kurze Unterbrechung des Erwärmens				
77°	—	190.5	—	—	
77.25°	15 Min.	207	—	—	
77.9°	55 Min.	218	—	—	
77.9°	20 Min.	219	—	—	

Digitized by Google

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Dampfspannung des gesättigten Wasserdampfs	Volum des Vacuums in CC.	Bemerkungen.
78°	30 Min.	**220**	826.8	—	
18.7°	3 Tage	16	16.0	—	
16°	4 Tage	13	13.6	—	Erhitzung durch Wasserdampf. Einzelne Flächen zeigten nur noch wenige blaue Stellen; eine dem Quecksilber zugewandte war in der Mitte noch ganz blau.
99°	10 Min.	482	—	109	
99°	20 Min.	564	783	128	
99.4°	20 Min.	597	—	—	Die angegriffenen Stellen waren vom Weiss mehr in's Grüne übergegangen.
99.5°	40 Min.	652	—	149	Der Krystall war ziemlich gleichmässig hellblau, die vorher stark angegriffenen Stellen mehr grünlich, wie auch ein kleinerer auf dem Quecksilber schwimmender Brocken.
16.5°	2 Tage	13.6	14.0	—	Der Krystall war hellblau und zerklüftet.
99.5°	10 Min.	581	—	—	Der Krystall zerbröckelte durch Erschütterung in hellblaue Stückchen.
99.6°	25 Min.	653	—	—	
99.7°	1 St. 30 Min.	664	—	—	
99.7°	1 St.	**664**	752	—	

Digitized by Google

Hauptergebnisse der *Versuchsreihe VI.*

2.1 Grm. gepulverter käuflicher, reiner Kupfervitriol, welcher in ein Glasröhrchen eingefüllt war und sich 24 Stunden im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure befunden hatte.

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampfs	Bemerkungen.
14.6°	6 St.	9.3	12.3	
18.1°	1 Tag	> 11	15.6	
77.5°	40 Min.	219	—	Das Volum des Vacuums betrug 99 CC.
14°	5 St.	13.5	11.9	
15.8°	1 Tag	> 10	13.4	
77.2°	20 Min.	212	—	
77.5°	1 St. 30 Min.	223	—	Noch zunehmend.
10.8°	1 Tag	10	9.7	
17.7°	2 Tage	9.2	15.1	
78.1°	1 St. 15 Min.	233.5	—	Noch zunehmend.
16.2°	1 Tag	9.2	13.7	
14°	1 Tag	8.5	11.9	
94°	2 Tage	8.2	8.8	
5°	1 Tag	7.2	6.5	
13°	3 St.	8.1	11.1	
17.5°	2 Tage	9	14.9	
17°	2 Tage	9.2	14.4	
18°	1 Tag	9.5	15.4	
77.8°	45 Min.	233.5	—	
15°	2 Tage	9.5	12.7	
16.5°	1 Tag	8.9	14.0	
99.5°	1 St. 15 Min.	645.5	—	Es wurde mit Wasserdampf erhitzt.
99.5°	55 Min.	648.5	—	

Digitized by Google

Temperatur	Dauer	Beobachtete Spannung in mm	Spannung des gesättigten Wasserdampfs	Bemerkungen.
—	1 Tag	—	—	
77.4°	40 Min.	228.5	—	
	Kurzes Erhitzen im Wasserdampf			
77.3°	2 St. 5 Min.	233.2	—	Fallend, nach kurzem vorgängigem Erhitzen im Wasserdampf, in den letzten 15 Min. constant. Der Kupfervitriol unten im Röhrchen, welches in das Quecksilber etwas eintauchte, war beim Erhitzen im Wasserdampf weiss und während des Erhitzens im Alkoholdampf wieder blaugrün geworden. Durch die erschwerte Berührung mit dem in einem Glasröhrchen befindlichen Kupfervitriolpulver war die Wiederaufnahme des bei 99.5° reichlich abgegebenen Wassers bei gewöhnlicher Temperatur jedenfalls sehr verzögert.
17.5°	1 Tag	17	14.9	
16.5°	1 Tag	16	14.0	
77.7°	40 Min.	230	—	
16.8°	1 Tag	16.5	14.2	
78°	20 Min.	234	—	
13.5°	1 Tag	16.2	11.5	
	Kurzes Erhitzen im Wasserdampf			
78°	1 St. 30 Min.	240	—	Fallend u. s. w. (wie vorhin).
12.8°	2 Tage	15	11	
13.5°	1 Tag	15.1	11.5	
78°	1 St. 15 Min.	233	—	
78°	15 Min.	234	326.8	
15.6°	1 Tag	16.5	14.0	
14°	1 Tag	15.7	12.0	
13.5°	2 Tage	12.6	11.5	

Giessen, 16. November 1874.

Digitized by Google

455. W. Spring: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Lässt man zu gut abgekühltem chlorigsaurem Kali Phosphoroxychlorid tröpfeln, so entweicht ein gelbgrünes Gas, das durch Wasser oder Kalilauge reichlich absorbirt wird, aber keine Chlorigsäure oder chlorigsaures Kali dabei regenerirt, sondern Unterchlorigsäure oder unterchlorigsaures Kali; dass das Gas kein Chlor war, wurde mittelst der Wolters'schen Reaction ermittelt.

Auch Cl_2O_3, über PCl_5 geleitet, liefert Cl_2O, oft unter heftiger Explosion.

Wenn sich diese Resultate verallgemeinern, so werden sich vielleicht daraus theoretische Schlüsse in Betreff der Valenz des Chlors ergeben; auch bin ich damit beschäftigt, die Einwirkung des PCl_5 oder $POCl_3$ auf die andern sauerstoffhaltigen Verbindungen des Chlors zu ermitteln und hoffe bald darüber berichten zu können.

Lüttich, den 19. November 1874.

---

456. M. Nencki: Ueber die Guanidinderivate.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In meiner ersten Mittheilung über das durch Erhitzen des essigsauren Guanidins entstehende Guanamin habe ich bemerkt, dass beim Erhitzen auch anderer Guanidinsalze ebenfalls neue Produkte auftreten. Es schien mir wünschenswerth, zunächst die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Substanzen festzustellen und erst später ihr Verhalten gegenüber den oxydirenden Agentien zu untersuchen. Die bis jetzt hierüber erzielten Resultate sollen der Gegenstand der gegenwärtigen Mittheilung sein.

Formoguanamin. Aehnlich wie das Guanamin und durch eine ebenso glatte Reaction entsteht beim trockenen Erhitzen des ameisensauren Guanidins eine neue Base, die ich Formoguanamin nennen werde. Zu ihrer Darstellung wird reines kohlensaures Guanidin in concentrirter, wässeriger Ameisensäure aufgelöst und auf dem Wasserbade getrocknet, bis die Flüssigkeit ein ziemlich dickliche Consistenz angenommen hat. Hierauf wird sie in einem offenen Kolben auf dem Sandbade erwärmt. Die Temperatur steigt allmälig bis auf 200° C., wo dann die lebhafte Gasentwickelung und namentlich reichliche Bildung von Ammoniak die Zersetzung des ameisensauren Guanidins anzeigt. Man erhält die Temperatur der Schmelze genau auf 200° C. so lange, bis die Flüssigkeit sich trübt und die Ausscheidung

Digitized by Google

von Krystallen eintritt, deren Menge bei fortgesetztem Erwärmen sich noch vermehrt. Nach wenigen Minuten lässt man erkalten und versetzt die Schmelze mit dem gleichen Volumen kalten Wassers. Es scheidet sich dann die Base als gelbweisser, körniger Niederschlag aus, während das noch unzersetzte ameisensaure Guanidin in Lösung geht. Die abgeschiedene Base wird nun am zweckmässigsten in der nöthigen Menge heissen Wassers aufgelöst und durch Zusatz einer gesättigten Oxalsäurelösung in das in kaltem Wasser unlösliche oxalsaure Salz verwandelt. Aus diesem Salze wird durch Kali- oder Natronlauge die Base in weissen rhombischen Nadeln abgeschieden. Aus 56 grm. ameisensauren Guanidins wurden nach diesem Verfahren 17.32 grm. des oxalsauren Salzes oder 9.06 grm. der freien Base erhalten, was etwa 50 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht. Das Formoguanamin hat die Zusammensetzung $C_3 H_5 N_5$ und ist in seinen Eigenschaften dem Guanamin, von dem es sich nur durch die CH_2-Gruppe unterscheidet, ziemlich ähnlich. Es ist eine schwach alkalisch reagirende Base, leicht löslich in heissem Wasser und nur wenig in Alkohol und bildet mit Säuren in Wasser leicht lösliche, krystallisirende Salze. Trocken im Reagenzröhrchen erhitzt, schmilzt es und sublimirt, jedoch unter theilweiser Verkohlung. Im kapillaren Röhrchen im Schwefelsäurebade erhitzt, war die Substanz noch bei 350° C. nicht geschmolzen. Das Guanamin aus dem essigsauren Guanidin schmilzt bei 265° C. (uncorrigirt). Das nach obigem Verfahren dargestellte und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirte Formoguanamin krystallisirt wasserfrei. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert bei 120° C. im Luftbade Nichts an Gewicht.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

Versuch.			Theorie.
1.	2.	3.	
C 32.16 pCt.	C 32.51 pCt.	C 32.40 pCt.	C_3 32.43 pCt.
H 4.52 -	H 4.70 -	H 4.66 -	H_5 4.51 -
N 62.8 -	N 62.8 -	—	N_5 63.06 -

Oben wurde erwähnt, dass das Formoguanamin sich aus der Schmelze zunächst als körniger Niederschlag abscheidet. In der Vermuthung, dass vielleicht erst durch die Einwirkung des Alkalis aus diesem Niederschlage das Formoguanamin entstehe, habe ich Analysen von verschiedenen Präparaten dieser Substanz ausgeführt, nachdem sie bloss aus Wasser umkrystallisirt worden, ohne vorheriges Erwärmen mit Natronlauge. Ich erhielt jedoch dabei stets Zahlen, die mit der Formel des Formoguanamins genau übereinstimmten. So wurde gefunden nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser:

C : 31.91 H : 4.7 N : 63.4 pCt.

Der gleiche körnige Niederschlag, von einer andern Darstellung

Digitized by Google

herrührend, ergab nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei der Analyse:

C : 32.0 H : 4.87 N : 61.7 pCt.

In den charakteristischen rhombischen Nadeln habe ich das Formoguanamin erst nach dem Umkrystallisiren aus warmer Kali- oder Natronlösung erhalten, oder durch Auflösung des körnigen Niederschlages mit verdünnten Säuren und Fällen mit fixen Alkalien. Die Bildung dieser Base aus dem ameisensauren Guanidin eignet sich sehr zu einer Demonstration. Man kocht eine Auflösung von Guanidin in der nöthigen Quantität Ameisensäure in einem Reagenzröhrchen so lange ein, bis die Ammoniakentwickelung und beginnende Trübung die Entstehung der Base anzeigt. Die erkaltete Schmelze wird in der nöthigen Quantität verdünnter, heisser Natronlauge gelöst, worauf sich beim Erkalten die Base in schönen rhombischen Nadeln abscheidet.

Die Salze des Formoguanamins werden erhalten durch Auflösen der Base in überschüssiger, heisser Lösung der Säure und scheiden sich beim Erkalten krystallinisch aus. Sie sind mit Ausnahme des oxalsauren Salzes in Wasser leicht löslich.

Folgende Salze des Formoguanamins habe ich dargestellt und analysirt:

Das salpetersaure Salz $C_3N_5H_5NO_3H$ krystallisirt in rhombischen Nadeln und Prismen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.	
C	20.34	pCt.	C_3	20.67 pCt.
H	3.63	-	H_6	3.45 -
N	48.39	-	N_6	48.27 -
			O_3	27.58 -

Das salzsaure Formoguanamin ist in Wasser leichter löslich, als das vorhergehende und krystallisirt wasserfrei in rhombischen Blättchen. Die Chlor- und Stickstoffbestimmung ergab darin 23.6 pCt. Cl und 47.38 pCt. N. Die Formel $C_3N_5H_5HCl$ verlangt 24.04 pCt. Cl und 47.40 pCt. N.

Ich habe nur ein einziges Platindoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_3N_5H_5)_3\,2(HCl)PtCl_4$ erhalten können. Dieses Salz krystallisirt in schönen rhombischen, zu Drusen vereinigten Säulen, wenn man eine warme alkoholische Lösung des salzsauren Guanamins mit concentrirter alkoholischer Platinchloridlösung im Ueberschusse versetzt. Die vollständige Analyse der über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Digitized by Google

Versuch.		Theorie.	
C	14.06 pCt.	C_9	14.47 pCt.
H	2.11 -	H_{17}	2.27 -
N	27.5 -	N_{15}	28.02 -
Pt	26.3 u. 26.1 pCt.	Pt	26.3 -
	—	Cl_6	29.21 -

Charakteristisch für die Base ist das nur wenig in heissem, in kaltem Wasser dagegen ganz unlösliche oxalsaure Salz. Es wird erhalten durch Vermischen warmer Lösungen der beiden Substanzen und scheidet sich als körnig-krystallinischer Niederschlag wasserfrei aus. Eine Oxalsäurebestimmung ergab darin 44.56 pCt. $C_2 H_2 O_4$. Die Formel $C_3 N_5 H_5 . C_2 H_2 O_4$ verlangt 44.77 pCt. $C_2 H_2 O_4$.

Chloressigsaures Guanidin. Es war mir von Interesse, das Verhalten des chloressigsauren Guanidins beim trockenen Erhitzen zu prüfen. Man konnte erwarten, dass das bei der Condensation des Guanidins zu Guanamin freiwerdende Ammoniak das Chloratom der Chloressigsäure entziehen werde, unter welchen Verhältnissen ein Glycolylguanamin entstehen könnte.

Meine Erwartung hat sich jedoch nicht bestätigt. Chloressigsaures Guanidin bis auf 170° C. erhitzt, zersetzt sich unter starker Verkohlung. Nach einem halbstündigen Erhitzen wurde die erkaltete Schmelze mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei sich Salmiak ausgeschieden hat. Nach Verdunsten des Alkohols verblieb ein gelblicher Syrup, der nach vielfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle schliesslich ziemlich farblos wurde. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure schieden sich daraus zerfliessliche Krystalle aus, die vollständig das Aussehen des unveränderten chloressigsauren Guanidins hatten.

Eine Probe der Substanz, mit verdünnter Salpetersäure versetzt, erzeugte einen krystallinischen Niederschlag, der ebenfalls das Aussehen des salpetersauren Guanidins hatte. Es wurde nun auch die übrige Portion in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure versetzt. Die abgeschiedenen Krystalle, im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt mit der Formel des salpetersauren Guanidins übereinstimmende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Nach der Formel $CN_3 H_5 NO_3 H$ berechnet.	
C	9.97 pCt.	C	9.83 pCt.
H	5.12 -	H	4.98 -
N	45.75 -	N	45.9 -

Dass das oxalsaure und kohlensaure Guanidin, auf höhere Temperaturen erhitzt, unter Ammoniakentwickelung ebenfalls Condensationsprodukte liefern, habe ich beobachtet; jedoch diese amorphen, in heissem Wasser nur wenig löslichen Substanzen noch nicht näher

Digitized by Google

untersucht. Sie haben grosse Aehnlichkeit mit derjenigen Substanz, die ich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Guanamins aus dem essigsauren Guanidin bekommen habe, und mit deren genauerer Bearbeitung ich beschäftigt bin. Auch das ameisensaure Guanidin, höher als auf 200° C. oder lange bei dieser Temperatur erhitzt, liefert ebenfalls einen amorphen, in Wasser schwer löslichen Rückstand. Bei dieser Gelegenheit konnte ich nicht umhin, die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf das Guanidin in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen. Die Aussicht, dass der bei dieser Reaction entstehende Guanidinkohlensäureäther eine geeignetere Substanz zur Realisirung meines ursprünglichen Planes sein könnte, nämlich zur Synthese von Verbindungen aus der Guanin- oder der Harnsäuregruppe, war die hauptsächlichste Anregung dazu. Um das freie Guanidin zu erhalten, habe ich das kohlensaure Salz in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge Aetzkali versetzt und hierauf durch Zusatz von viel absolutem Alkohol das entstandene kohlensaure Kalium gefällt, während das Guanidin in die alkoholische Lösung überging, welche abgegossen und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen verdunstet wurde. Zu der so erhaltenen, stark alkalischen Flüssigkeit setzte ich nun in einem Kölbchen allmälig Chlorkohlensäureäther hinzu. Es erfolgt sehr bald eine heftige Erwärmung, sodass es nothwendig wird zu kühlen, und es scheidet sich das neue Produkt in kleinen, weissen Nadeln aus, deren Menge nach dem Erkalten sich noch vermehrt. Die hier entstehende neue Substanz ist der Guanidodikohlensäureäther, und ihre Bildung kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$(CN_3H_5)_3 + (ClCOOC_2H_5)_2 =$$

$$C\begin{cases} NH \\ NH \cdots CO \cdots OC_2H_5 \\ NH \cdots CO \cdots OC_2H_5 \end{cases} + (CN_3H_5HCl)_2.$$

Ich habe in der That in einer glatt verlaufenen Reaction ausser dieser Substanz und dem salzsauren Guanidin keine anderen Spaltungsprodukte gefunden. Die von dem Guanidodikohlensäureäther abfiltrirte Lauge, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Krystalle, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in das Platinsalz übergeführt wurden. 0.4687 grm. des über Schwefelsäure getrockneten Platinsalzes enthielten 0.1738 grm. oder 37.10 pCt. Pt. Die Formel $(CN_3H_5)_2\,2\,HClPtCl_4$ verlangt 37.08 pCt. Pt.

Der Guanidodikohlensäureäther ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether; auch in verdünntem Weingeist ist er, namentlich in der Wärme, ziemlich löslich und lässt sich daraus am besten umkrystalliren. Im kapillaren Röhrchen schmilzt er bei 162° C. (uncorrigirt). Es genügt, den so erhaltenen Guanido-

Digitized by Google

dikohlensäureäther nur einmal aus Weingeist umzukrystallisiren, um ihn in chemisch reinem Zustande zu erhalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Versuch.		Theorie.
C	41.35 pCt.	C_7	41.38 pCt.
H	6.58 -	H_{13}	6.40 -
N	20.5 u. 20.7 pCt.	N_3	20.68 -
	—	O_4	31.54 -

Von verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird dieser Körper leicht zersetzt. Interessant ist sein Verhalten gegenüber Ammoniak. In der Absicht, aus dem Aether das Amid nach der Gleichung:

$$C\begin{cases} NH \\ NH \cdots CO \cdots OC_2H_2 \\ NH \cdots CO \cdots OC_2H_5 \end{cases} + 2NH_3 =$$

$$C\begin{cases} NH \\ NH \cdots CO \cdots NH_2 \\ NH \cdots CO \cdots NH_2 \end{cases} + (C_2H_6O)_2$$

darzustellen, wurden 2 grm. der Substanz mit einer bei 15° C. gesättigten alkoholischen Lösung von Ammoniak in zugeschmolzenem Rohre sechs Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Der Röhreninhalt, auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess eine dickliche, stark alkalische Flüssigkeit, die nach Wasserzusatz zu einem Krystallbrei erstarrte. Die sowohl aus dem Wasser, als auch aus Alkohol durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz behielt stets ihre stark alkalische Reaction und liess durch die schön krystallisirenden Verbindungen mit den Säuren ihren basischen Charakter leicht erkennen. Die Analysen dieser Base und ihrer Salze gestatteten auch sehr bald Einblick in die Zersetzung des Guanidodikohlensäureäthers unter dem Einflusse von Ammoniak. Sie lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\left(C\begin{cases} NH \\ NH\ CO\ OC_2H_5 \\ NH\ CO\ OC_2H_5 \end{cases}\right)_2 + 2NH_3 =$$

$$\underbrace{(NH_2 \cdots CO\ OC_2H_5)_2}_{\text{Urethan.}} + \underbrace{C_8N_6H_{18}O_4}_{\text{Neue Base.}}.$$

Die Entstehung dieser neuen Substanz, die ich Guanolin nennen werde, beruht demnach auf einer Addition des Guanidins zu Guanidodikohlensäureäther:

$$C\begin{cases} NH \\ NH\ CO\ OC_2H_5 \\ NH\ CO\ OC_2H_5 \end{cases} + CN_3H_5 = C_8N_6H_{18}O_4.$$

Das Guanolin krystallisirt aus wässerigen oder weingeistigen Lösungen in blättrigen Krystallen des rhombischen Systems, welche die Zusammensetzung: $C_8N_6H_{18}O_4 + H_2O$ haben. Bei 100° C. ge-

Digitized by Google

trocknet, verliert die Substanz ihr Krystallwasser. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, nur sehr wenig in Aether. Das ein Molekül Wasser enthaltende Guanolin schmilzt im capillaren Röhrchen genau bei 100° C.; die wasserfreie Base aber schmolz zwischen 114 bis 115° C. Ich habe übrigens die Bildung dieser Base auch beobachtet, als ich, um freies Guanidin darzustellen, concentrirte wässerige Lösung des kohlensauren Salzes mit Aetzkalk unter gelinder Erwärmung digerirte. Es wird dabei stets etwas Guanidin unter Freiwerden von Ammoniak zersetzt. Wird eine solche Flüssigkeit von dem Kaliumcarbonate abfiltrirt und mit Chlorkohlensäureäther versetzt, so erhält man nicht den Guanidodikohlensäureäther, sondern in Wasser lösliche, weisse Nadeln einer Substanz, die nach dem Umkrystallisiren sich als die Base $C_8 N_6 H_{18} O_4$ erkennen liess.

Bei der Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Substanz erhielt ich folgende Zahlen:

Es wurde gefunden:		Die Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4 + H_2 O$ verlangt:	
C	34.16 und 34.23 pCt.	C_8	34.28 pCt.
H	7.27 - 7.21 -	H_{20}	7.14 -
N	29.7	N_6	30.00 -
	—	O_5	28.6 -

Ferner verloren 0.7135 grm. desselbigen Präparates, bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet, 0.0477 grm. Wasser oder 6.68 pCt., und 0.2229 der bei 100° C. getrockneten Substanz gaben 0.301 grm. CO_2 und 0.1372 grm. H_2O oder 36.80 pCt. C und 6.83 pCt. H. Die Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4$ verlangt 36.64 pCt. C und 6.87 pCt. H. Der nach der Formel $C_8 N_6 H_{18} O_4 + H_2 O$ berechnete Krystallwassergehalt beträgt 6.43 pCt.

Charakteristisch für diese Base ist das in rhomboëdrischen Krystallen sich ausscheidende Salz aus einer Lösung der Base in wenig warmer, verdünnter Schwefelsäure.

Das Salz hat die Zusammensetzung $C_8 N_6 H_{18} O_4 SO_4 H_2$, wie aus folgenden Analysen hervorgeht: 0.3307 grm. des lufttrocknen schwefelsauren Salzes gaben 0.2154 $BaSO_4$ oder 27.36 pCt. $SO_4 H_2$, und 0.2206 grm. gaben 47 C. C.N-Gas bei 15° C. und 718 Brm. oder 23.48 pCt. N. Die obige Formel verlangt: 27.22 pCt. $SO_4 H_2$ und 23.33 pCt. N.

Das salpetersaure Salz des Guanolins krystallisirt in rhombischen Säulen und ist in Wasser weniger löslich, als das schwefelsaure Salz. Das Platindoppelsalz, gewonnen durch Fällung der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit alkoholischem Platinchlorid, hat die Zusammensetzung $C_8 N_6 H_{18} O_4 \, 2\,HCl\,PtCl_4$. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 12.8 pCt. N und 29.28 pCt. Pt. Die obige Formel verlangt 12.44 pCt. N und 29.32 pCt. Pt.

Digitized by Google

Betrachtet man nun die Bildungsweise des Formo- und des Acetoguanamins, so ist es nicht zu verkennen, dass ihre Entstehung aus dem Guanidin nur durch Abspaltung der Amidogruppen aus dem Letzteren möglich ist. Die dadurch freigewordenen Kohlenstoffaffinitäten können sich dann gegenseitig binden, und so kommen diese Verbindungen zu Stande, welche kohlenstoffreicher sind, als das Guanidin.

Nachdem ich mich bei den Darstellungen des Formoguanamins überzeugte, dass dabei Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, also anscheinend Kohlenoxyd, als Spaltungsprodukte auftreten, habe ich in einem besonders angestellten Versuche die beim Erhitzen des ameisensauren Guanidins auf 200° C. gasförmig auftretenden Substanzen zunächst durch mit Bimsteinstückchen gefüllte Röhren, hierauf durch Aetzkalk- und Kaliröhren und schliesslich durch einen mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Kugelapparat passiren lassen. So wurde Wasser, Kohlensäure und Ammoniak vollständig zurückgehalten. Das aus dem Apparate entweichende, mit blauer Flamme brennende Gas, im Eudiometer über Quecksilber aufgefangen, wurde von concentrirtem Kupferchlorür vollständig absorbirt. Das Gas war demnach nur reines Kohlenoxyd.

Ohne Zweifel geschieht die Zersetzung des ameisensauren Guanidins bei 200° C. nach folgender Gleichung:

1) $(CN_3H_5CHOOH)_3 =$
$$C_3N_5H_5 + 4NH_3 + 2H_2O + 2CO + CO_2.$$

Die Zersetzung des essigsauren Guanidins aber bei 230° C., wo neben dem Acetoguanamin hauptsächlich essigsaures Ammoniak, Ammoniak und Kohlensäure gebildet werden, geht folgendermaassen vor sich:

2) $(CN_3H_5C_2H_4O_2)_3 =$
$$C_4N_5H_7 + 2(C_2H_4O_2NH_3) + CO_2 + 2NH_3.$$

Das in geringer Quantität bei der Bildung des Acetoguanamins auftretende Wasser gehört einer secundären Zersetzung an, indem bei der hohen Temperatur aus dem essigsauren Ammoniak Acetamid und Wasser sich bilden.

Noch habe ich zu erwähnen, dass ich beim Erhitzen des ameisen- und essigsauren Guanidins schon unter 200° C. das Entweichen der Ameisen-, resp. Essigsäure in geringer Quantität bemerkte, was mir auf theilweiser Dissociation der betreffenden Salze zu beruhen scheint. Aus den obigen Gleichungen ist es auch leicht zu erkennen, welchen Antheil die beiden Säuren an der Bildung des Formo-, resp. Acetoguanamins haben. So werden in der Gleichung 1) 2 Moleküle der Ameisensäure geradezu in Wasser und Kohlenoxyd gespalten. Das dritte aber zerfällt in CO_2 und H_2, indem die beiden Wasserstoff-

Digitized by Google

atome zur vollständigen Umwandlung der Amidogruppen des Guanidins zu Ammoniak erforderlich sind:

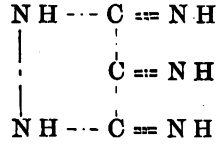
$$(CN_3H_5)_3 + H_2 = C_3N_5H_5 + 4NH_3.$$

Eine durchaus analoge Rolle hat die Essigsäure bei der Bildung des Acetoguanamins. Während zwei Moleküle der Säure unverändert als Ammoniaksalz auftreten, zerfällt das dritte in $CO_2 + CH_2 + H_2$.

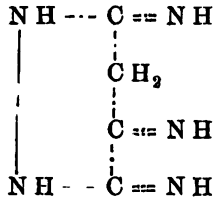
Auch hier dienen die beiden Wasserstoffatome zur Ueberführung zweier Amidogruppen in Ammoniak; das gleichzeitig auftretende Methylen aber tritt in das Molekül der entstehenden Base selbst ein:

$$(CN_3H_5)_3 + CH_2 + H_2 = C_4N_5H_7 + 4NH_3.$$

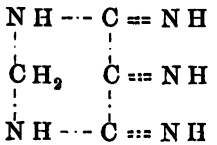
Es ist klar, dass, um die molekulare Struktur dieser Substanzen zu erkennen, ihr Verhalten gegen Reagentien und ihre Spaltungsprodukte nothwendig zuerst erforscht sein müssen. Gestützt indessen auf die eben entwickelte Entstehungsgleichung dieser Verbindungen, kann ich nicht umhin, hierüber schon jetzt meine Ansicht auszusprechen. So glaube ich, dass im Molekül des Formoguanamins die drei Kohlenstoffatome durch je eine Valenz aneinander gebunden sind, während die übrigen Valenzen durch die zweiwerthigen Imidreste vertreten sind, etwa nach folgendem Schema:



Das Acetoguanamin, welches sich von dem Formoguanamin nur durch die CH_2-Gruppe unterscheidet, hat möglicherweise folgende Struktur:



oder auch, und was wahrscheinlicher ist, tritt das Methylen an die nach Art der Hydroazosubstanzen sich gegenseitig bindenden Imidogruppen. In dem Falle wäre die Constitution des Acetoguanamins folgende:



Nach allem Vorhergegangenen beruht die Entstehung dieser beiden Basen auf einer organischen Synthese, die unter den bekannten

Digitized by Google

synthetischen Methoden zur Darstellung kohlenstoffreicherer Verbindungen kein Analogon hat. Aehnlich wie bei der so vielfach angewandten auf dem Wasseraustritt beruhenden Synthese von Kohlenstoffverbindungen, entstehen hier aus dem Guanidin, durch Austritt der Amidogruppen in Form von Ammoniak und der darauf folgenden gegenseitigen Bindung der freigewordenen Kohlenstoffvalenzen, kohlenstoffreichere Verbindungen, wie das Formoguanamin mit drei und das Acetoguanamin mit vier Kohlenstoffatomen im Molekül.

---

457. M. Nencki: Ueber die Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe und über die Pankreasverdauung.

(Eingegangen am 21. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die Beobachtung R. Maly's[1]), dass der Gallenfarbstoff, das Bilirubin, mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung behandelt, in ein anderes Pigment — das Hydrobilirubin, eine amorphe, braunrothe, in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe lösliche Substanz — übergeht, ist die Ursache der normalen gelben Färbung des Harnes erklärt. Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese von Maly entdeckte Substanz mit dem von Jaffé als Urobilin bezeichneten Farbstoffe des Harnes, von welchem die gelbe Farbe desselben herrührt, identisch ist. Das Vorkommen dieses Farbstoffes im Harne lässt sich danach sehr einfach erklären. Der Wasserstoff der Darmgase reducirt das mit der Galle ergossene Bilirubin zu Hydrobilirubin, welches Letztere zum Theil mit den Excrementen entleert, zum Theil aber resorbirt und, ohne weitere Veränderungen im Blute zu erleiden, durch die Nieren ausgeschieden wird. Ausser dem Urobilin kann aus dem Harn noch ein zweiter Farbstoff isolirt werden, durch Erwärmen desselben mit Mineralsäuren. Es ist dies das Indigblau, welches nach den Untersuchungen Schunk's[2]) aus dem normaler Weise im Harn vorkommenden Indican abgespalten wird. Bekanntlich giebt Schunk an, dass beim längeren Erwärmen des Indicans mit verdünnten Säuren ausser dem Indigblau auch noch andere Farbstoffe in geringer Menge, Indigroth und Indigbraun, daneben entstehen.

Auch aus dem Menschenharne, zumal in pathologischen Fällen, wurde ausser dem Indigblau noch ein in Alkohol mit violettrother Farbe löslicher Farbstoff erhalten, den man mit dem Namen Indigroth oder Indigkarmin bezeichnet. Mir selber wurde im Laufe dieses Sommers von der hiesigen medicinischen Klinik Harn von stark braunrother Farbe, herrührend von einer an Lähmung des Cervicalmarkes

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 868.

[2]) Chem. Centralblatt 1856 S. 50, 1857 S. 957, 1858 S. 225.

Digitized by Google

leidenden Frau, zur Untersuchung zugestellt, aus dem ich nach Zusatz von Salzsäure und Erwärmen einen rothen, amorphen Farbstoff isolirt habe, der in Alkohol und Eisessig mit schön violettrother Farbe sich löste und, trocken im Reagenzröhrchen erhitzt, wenn auch nur wenige, so doch deutlich violette Dämpfe entwickelte. Leider war es mir nicht möglich, den Harn längere Zeit zu untersuchen, da die Frau am dritten Tage ihrer Anwesenheit im Krankenhause verstarb. Man würde richtiger diesen Fall als eine rothe Indigurie bezeichnen können.

Nach einer kurzen Notiz von Jaffé[1]) in Königsberg verursacht das von A. Baeyer entdeckte Indol, Kaninchen subcutan injicirt, eine bedeutende Vermehrung des Indicans resp. Indigblaus im Harne. Da diese interessante Beobachtung Jaffé's, ohne jede analytischen Belege mitgetheilt, jedenfalls eine Wiederholung des Versuches wünschenswerth machte, so hat Hr. Dr. Masson[2]) in meinem Laboratorium Versuche über das Verhalten des Indols, des Ox- und des Dioxindols im Thierkörper angestellt. Von 0,153 Grm. Indol, einem Kaninchen in wässeriger Lösung von 40° C. unter die Haut gespritzt erschienen 0,0405, also etwa ein Dritttheil, als Indigblau im Harne wieder. Später erfuhr ich aus der in polnischer Sprache erscheinenden Zeitschrift des lemberger Apothekervereins, IV. Jahrgang S. 16, dass auch die Hrn. H. Fudakowski und T. Hering in Warschau nach subcutaner Indolinjection ebenfalls bedeutende Vermehrung des im Harne ausgeschiedenen Jndigblaus beobachteten. Die Menge des injicirten Indols ist indessen nicht angegeben worden. Nach alledem ist nicht zu bezweifeln, dass das Indol im Thierkörper zu Indigblau oxydirt werde, ein Vorgang, den man sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Indol.}}{C_8H_7N} + 2O = \underset{\text{Indigblau.}}{C_8H_5NO} + H_2O$$

verlaufend denken kann, und der bis jetzt nur im Thierkörper realisirt worden. Allerdings wurde bis jetzt auch kein Versuch zur künstlichen Ueberführung des Indols in Indigblau angestellt, obgleich ein solcher wohl Aussicht auf Erfolg haben würde, zumal es schon Baeyer und Emmerling[3]) gelang, Isatin nnd Dioxindol in Indigblau überzuführen.

Versuche, die Hr. Dr. Masson über das Verhalten des Ox- und Dioxindols im Organismus des Menschen, des Hundes und des Kaninchens angestellt, haben stets zu gleichen Resultaten geführt. Diese beiden Substanzen konnten nach dem innerlichen Gebrauche aus dem Harne nicht wieder dargestellt werden. Hingegen wurden durch Erwärmen des Harnes mit Salzsäure, durch Ausziehen mit Alkohol und Aether stets rothe Farbstoffe in geringer Quantität erhalten, die

---

[1]) Medicin. Centralblatt, Jahrgang 1870 S. 514.
[2]) Archives de Physiologie etc. Brown-Séquard, Charcot, Vulpian, Novembre 1874.
[3]) Diese Berichte III, S. 514.

Digitized by Google

durchaus Aehnlichkeit hatten mit denjenigen, welche man bei der Oxydation der wässerigen Ox- und Dioxindollösungen an der Luft erhält. Zu interessanteren Ergebnissen führten die Fütterungsversuche, die Hr. Dr. Niggeler[1]) auf meine Veranlassung mit Isatin anstellte. Sowohl aus dem Hunde-, wie aus dem Menschenharne wurde nach Genuss von Isatin ein Farbstoff erhalten, der durchaus alle Eigenschaften mit demjenigen Farbstoff übereinstimmend zeigte, den ich aus dem Harne der oben genannten, an Cervicallähmung leidenden Frau isolirt habe, und auch, soweit es sich beurtheilen lässt, mit dem von Heller aus dem Harne erhaltenen und als Indigroth (Urrhodin) beschriebenen Farbstoffe.

Zu dessen Darstellung wurde der Menschenharn von 24 Stunden nach Genuss von 2 Grm. Isatin gesammelt, auf dem Wasserbade bis zu einem Dritttheil eingedampft und mit starker Salzsäure versetzt. Der Harn färbt sich erst intensiv roth, wird immer dunkler, bis fast schwarz, und endlich nach mehreren Stunden scheidet sich ein Farbstoff ab, der unter dem Mikroskop als dunkle rothe Körner erscheint. Der abgeschiedene Farbstoff wurde mit heissem Alkohol ausgezogen, in welchen der grössere Theil mit schön karminrother Farbe überging, während ein Dritttheil als Rückstand ungelöst zurück blieb. Der nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltene Farbstoff bildet getrocknet ein schwarzrothes, metallisch glänzendes Pulver. Im Reagenzglase erhitzt, sublimirt er in rothen Dämpfen, jedoch weit weniger, als eine entsprechende Indigomenge. Er ist nur spurenweise in heissem Wasser löslich, leicht dagegen mit karminrother Farbe in Eisessig und Alkohol. In Ammoniak und Natronlauge löst er sich wenig mit braunrother Farbe; aus beiden Lösungen wird er in braunen, amorphen Flocken gefällt. In diesen Lösungen längere Zeit gekocht, wird er erst schmutzig braun und endlich ganz entfärbt; ebenso entfärben Chlorkalk und Salpetersäure seine alkoholische Lösung. Spectroskopisch untersucht, zeigte die alkoholische oder essigsaure Lösung dieses Farbstoffes keinen Absorptionsstreifen. Krystallinisch konnte er nicht erhalten werden.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand löste sich leicht mit braunrother Farbe in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure in amorphen Flocken gefällt. Trocken stellt er ein schwarzbraunes, metallisch glänzendes Pulver dar und lässt sich nicht sublimiren. In kaltem Alkohol und Eisessig ist er nicht, in heissem nur spurenweisse löslich; sehr leicht löst er sich mit braunrother Farbe in Ammoniak und Alkalien. Bei fortgesetztem Kochen mit Alkalien wird die Farbe hellgelb. Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, wird

[1]) Archiv für experimentelle Pathologie. Herausgegeben von Klebs, Naunyn und Schmiedeberg. Bd. 8. 1874. S. 67.

Digitized by Google

der Farbstoff zerstört. Auf eine ebenso befriedigende Weise, wie die Entstehung des Urobilins scheint sich nun auch die Frage nach dem Ursprunge des Indicans resp. Indigblaus im Harne zu lösen. W. Kühne[1]), der die früheren Angaben Corvisart's, dass das Pankreas Eiweiss verdaut, durch sorgfältige Untersuchungen ausser allen Zweifel stellte, machte zuerst darauf aufmerksam, dass Fibrin, mit Pankreas bei 40—45° C. digerirt, einen unerträglichen Geruch nach Naphtylamin (oder Indol) entwickele.

So weit die Mittheilung Kühne's, der diesen Gegenstand nicht weiter verfolgte. Später hat Radziejewski[2]) in seiner Arbeit „Ueber die physiologische Wirkung der Abführmittel" in den ätherischen Extracten der Fäces ausser Cholesterin und Fett einen nach Indol riechenden Rückstand erhalten, der einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspahn roth färbte, und dessen wässerige oder ätherische Lösung, mit Salzsäure angesäuert, nach Zusatz einer Spur salpetrigsauren Kaliums rosarothe Färbung annahn — Beides dem Indol eigenthümliche Reactionen. Ist nun das Indol wirklich ein Produkt der Eiweissverdauung durch das Pankreas, wie es auch die Ansicht von Jaffé ist, so ist damit auch das Vorkommen des Indicans im Harne aufgeklärt. Das im Darme entstehende Indol wird resorbirt, im Blute zu Indigblau oxydirt und mit Zucker gepaart als Indican ausgeschieden. Ich habe in der Absicht, aus den Pankreasverdauungsprodukten Indol in Substanz darzustellen und so die oben ausgesprochene, sehr wahrscheinliche Vermuthung zur Gewissheit zu erheben, eine Reihe von Verdauungsversuchen mit Fibrin, Eiereiweiss und Leim angestellt. Die nach der beendigten Verdauung erhaltenen Flüssigkeiten wurden, um das etwa gebildete Indol von den anderen Verdauungsprodukten zu isoliren, aus einer tubulirten Retorte mit Wasserdämpfen zur Hälfte mit Wasser überdestillirt. Bei der grossen Flüchtigkeit des Indols war es zu erwarten, dass sich wenigstens der grössere Theil desselben in der Vorlage abscheiden würde. Es hat sich nun gezeigt, was man übrigens schon während der Verdauung hat beobachten können, dass verhältnissmässig die grösseste Menge der flüchtigen, entschieden nach Indol, und nicht nach Naphtylamin, riechenden Substanz bei der Verdauung des Fibrins gebildet werde; allein die Menge dieser Substanz ist stets so gering, dass auch bei der Fibrinverdauung aus dem wasserklaren Destillate sich nie das Indol in fester Form abgeschieden hat. Auch durch Schütteln des Destillates mit Aether und nachheriges Verdunsten des Letzteren konnte ich nicht das Indol krystallinisch erhalten. Es liess sich aber auf andere Weise das Vorhandensein dieser Substanz nachweisen. Dieser Nachweis beruht auf der aus-

[1]) Virchow's Archiv. Bd. 39, S. 165.
[2]) Reichert und Du-Bois-Reymond's Archiv. Jahrg. 1870, S. 37.

Digitized by Google

gezeichneten Leichtigkeit, mit der das Indol rothgefärbte, im Wasser unlösliche Körper giebt. Versetzt man die wässerige Indollösung mit etwas stark verdünnter rauchender Salpetersäure, so scheidet sich ein rother, voluminöser Niederschlag ab, der nach Baeyer's[1]) Vermuthung salpetrigsaures Indol ist. Genau das gleiche Verhalten zeigte das aus der Fibrinverdauung erhaltene Destillat, welches, mit ein paar Tropfen verdünnter rauchender Salpetersäure versetzt, zunächst eine intensiv rothe Farbe annahm, und aus welchem sich nach wenigen Minuten ein rother, voluminöser Niederschlag ausschied. Aus dem Destillate, herrührend von 250 Grm. Fibrin und 64 Grm. frischem Hundepankreas, erhielt ich 0.0072 Grm. dieser rothen, über Schwefelsäure getrockneten Substanz. Sie löst sich leicht mit schön blutrother Farbe in Alkohol; besonders charakteristisch aber ist ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, worin sich eine Spur derselben mit prächtig purpurrother Farbe auflöst. Allerdings giebt auch eine wässerige Naphtylaminlösung mit Salpetersäure einen purpurrothen Niederschlag (Piria's Naphtamëin), welcher aber von dem aus dem Verdauungsdestillate erhaltenen Farbstoffe verschieden ist, wie ich mich durch Vergleichen der beiden Farbstoffe überzeugte. Gerade die Reaction mit Schwefelsäure, worin sich das Naphtamëin mit blauer Farbe auflöst, ist bei den beiden Farbstoffen sehr different.

Dass das Indigblau selbst nicht im Darme gebildet werde, davon habe ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt. Es wurden einem Hunde mit seiner gewöhnlichen Nahrung, aus Fleisch und Milch bestehend, 2 Grm. reines, krystallisirtes Indigblau verabreicht. Der darauf gelassene Harn, mit dem gleichen Volumen roher Salzsäure versetzt, zeigte nach Zusatz einiger Tropfen Chlorkalklösung (eine von Jaffé angegebene, auf Indican sehr empfindliche Probe) eine schwach violette Färbung; es hat sich jedoch keine wägbare Menge von Indigblau abgeschieden. Hingegen zeigte sich der erst am fünften Tage nach der Indigoverabreichung gelassene Koth bei der mikroskopischen Betrachtung durchsetzt mit krystallinischem Indigblau. Die Excremente wurden nun möglichst fein zertheilt, mit Alkohol ausgezogen, der Rückstand mit Wasser ausgekocht, getrocknet, gepulvert und durch Sieben von verschluckten Haaren und unverdauten Speiseresten befreit. So wurden im Ganzen 11,248 Grm. einer Substanz erhalten, welche ziemlich das Aussehen von käuflichem Indigo hatte. Den Indigogehalt dieser Substanz konnte man darin ganz gut nach dem Vorschlage von F. Mohr[2]) durch Titriren mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalte bestimmen. Es fanden sich 17.7 pCt. oder 1.99 Grm. Indigblau statt der verabreichten 2 Grm. Dieser Ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. 7, S. 59.
[2]) Titrirmethode, S. 168.

Digitized by Google

such ist hinreichend, um behaupten zu können, dass wenigstens bei dieser Ernährung reines Indigblau unverändert den Darmcanal passirt. Nach alledem ist es mir auch sehr wahrscheinlich, dass die vermehrte Indigblauausscheidung, wie man sie in pathologischen Fällen, so namentlich bei Leber- und Nierenleiden, bei Cholera, Typhus u. s. w. beobachtet hat, auf einer vermehrten Indolbildung, d. h. in diesem Sinne veränderten Pankreasverdauung im Darme beruhe.

Das Auftreten aber des Indigroths im Harne wird am einfachsten dadurch erklärt, dass ein Theil des im Darme entstandenen Indols zunächst zu Isatin umgewandelt wird, welches dann, wie dies die Versuche des Hrn. Niggeler zeigen, in den rothen Harnfarbstoff übergeführt wird.

Zu interessanten Resultaten haben mich die bis jetzt noch garnicht bekannten Pankreasversuche mit Leim geführt. Die hier auftretenden Producte sind qualitativ und quantitativ von denen des Albumins verschieden. Leim liefert die geringste Indolmenge. In dem Destillate einer Verdauungsflüssigkeit von 250 Grm. reinster Gelatine war Indol durch den Geruch nicht mehr deutlich wahrnehmbar. Mit Salpetersäure färbte sich das Destillat schön violett; es erfolgte jedoch keine Abscheidung der rothen Substanz. Ferner wird bei der Leimverdauung stets Ammoniak gebildet; auch erhielt ich das Tyrosin nur in minimalen Quantitäten. Dagegen wurde aus der Leimverdauungsflüssigkeit von gewöhnlichem Knochenleim und Hausenblase neben Leucin auch Glykokoll erhalten.

Die Darstellung von Glykokoll, das zuerst von mir als Product der Pankreasverdauung beobachtet worden, geschieht am zweckmässigsten durch Digestion von 250 Grm. gewöhnlichem Tischlerleim mit dem 10—15fachen Gewichte Wasser und frischem Ochsenpankreas etwa 24 Stunden bei 45° C. Nach Verlauf dieser Zeit wird die alkalisch reagirende Flüssigkeit von eigenthümlichem, intensivem Geruch, der sich noch am besten mit dem einer starken Knochensuppe vergleichen lässt, zum Sieden erhitzt, von dem coagulirten Eiweiss abfiltrirt und in der Kälte mit basischem Bleiacetat genau gefällt, das Filtrat nöthigenfalls durch H_2S von Blei befreit und auf dem Wasserbade bis zum stärksten Syrup concentrirt. Hierauf wird die zähe, klebrige Masse so lange mit absolutem Alkohol gemischt, bis sie damit eine homogene Flüssigkeit bildet und keine bleibende Trübung erfolgt. Beim Stehen in der Kälte, manchmal schon beim Anrühren mit Alkohol, krystallisirt daraus das Glykokoll mit Leucin vermengt. Auf einem Bunsen'schen Aspirator filtrirt, können sie von der syrupartigen Lauge getrennt werden und werden schon nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in reinem Zustande erhalten. Das so erhaltene Glykokoll wurde durch seine Krystallform, seine Löslichkeit in Wasser, Schwerlöslichkeit in Alkohol, seinen süssen Ge-

Digitized by Google

schmack und die Darstellung des charakteristischen Kupfersalzes als solches erkannt.

Der völligen Sicherheit halber wurde die Elementaranalyse ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

Es wurde gefunden.		Die Formel $C_2H_5NO_2$ verlangt.	
C	32.20 pCt.	C	32.00 pCt.
H	6.79 -	H	6.66 -
N	18.91 -	N	18.66 -

Ferner enthielt das über Schwefelsäure getrocknete Kupfersalz 27.65 pCt. Kupfer. Die Formel $C_2H_4CuNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ verlangt 27.6 pCt. Cu.

Die Ausbeute an Glykokoll bei der Pankreasverdauung kann ich nicht genau angeben, da es nicht gut möglich ist, das Glykokoll vollständig aus den syrupartigen Laugen abzuscheiden. Ich erhielt aus 250 Grm. Hausenblase und 46 Grm. Hundepankreas 3 Grm. reines Glykokoll; aus den Laugen wurden noch 0,8 Grm. isolirt, sodass im Ganzen etwa 4 Grm. erhalten wurden. Die Hauptmasse aber der Verdauungsprodukte bildet der zähe, schwach gelblich gefärbte Rückstand, den ich mit dem Namen Leimpepton bezeichnen werde.

Diese Substanz gelatinirt nicht mehr und wird durch Sublimat nicht gefärbt. In kaltem Wasser löst sie sich in jedem Verhältnisse; auch in verdünntem Weingeist ist sie löslich; von absolutem Alkohol wird sie in weissen, amorphen Flocken gefällt. Ich bin gemeinschaftlich mit Hrn. Hans Steiner mit den Analysen dieser Substanz, sowie überhaupt mit der genauen Untersuchung der Leimverdauung unter dem Einflusse des Pankreas beschäftigt.

Die Bildung des Glykokolls schon im Darmcanal ist von besonderem physiologischem Interesse. Glykokoll, mit Benzoësäure zu Hippursäure gepaart, ist im Organismus der Pflanzenfresser die wichtigste Substanz der regressiven Stoffmetamorphose. Ich zweifle nicht daran, dass wenigstens ein Theil der Hippursäure im Harne der Pflanzenfresser von diesem im Darme gebildeten Glykokoll herrührt, welches Letztere aufgesogen und schon in der Leber — dem wahrscheinlichsten Sitz der synthetischen und auf Wasserentziehung beruhenden Processe — mit der Benzoësäure zu Hippursäure sich paart und als solche ausgeschieden wird.

Im Organismus des Menschen und des Fleischfressers, wo die Menge der täglich gebildeten Benzoësäure eine viel geringere ist, wird das Glykokoll zu Harnstoff umgewandelt, wie dies auch direkt durch die Versuche von Schultzen und mir[1]) nachgewiesen worden. Das Glykokoll aber der geringen Quantitäten von Hippursäure, die nor-

[1]) Diese Berichte II, S. 566.

Digitized by Google

maler Weise vom Menschen ausgeschieden werden, wird am wahrscheinlichsten, ebenso wie beim Pflanzenfresser, schon im Darme gebildet.

Bern, im November 1874.

---

458. Aug. Laubenheimer: Ueber die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Die Mittheilung von Beilstein und Kurbatow[1]) über den Zusammenhang substituirter Benzole und Phenole veranlasst mich, über eine von mir begonnene Untersuchung zu berichten, welche ein ähnliches Ziel erstrebt.

Man weiss, dass die Reactionsfähigkeit der am Benzolkern aromatischer Verbindungen angelagerten Chloratome durch den Eintritt der Nitrogruppe wächst, und es liess sich daher vermuthen, dass bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol ein Chlornitrophenol entstehen werde. Andererseits war die Bildung von Dichloranilin und einer Azoverbindung zu erwarten. In der That habe ich als Produkte der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dichlornitrobenzol neben einem vierten Körper die drei genannten Verbindungen erhalten.

Das zu den nachbeschriebenen Versuchen verwandte Dichlornitrobenzol war nach den Angaben von Jungfleisch[2]) dargestellt worden und schmolz bei 54.5°. Erwärmt man dasselbe mit alkoholischer Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraunroth, und es tritt eine lebhafte, jedoch nicht stürmische Reaction ein. Beim Erkalten des Produktes scheidet sich eine dunkelgefärbte Masse aus, welche wesentlich aus Tetrachloroxazobenzol $(C_6H_3Cl_2)_2N_2O$ besteht. Man filtrirt, wäscht mit kaltem Alkohol nach und kocht mit Schwefelkohlenstoff aus, welcher die Azoverbindung löst und ein braunes Pulver[3]) zurücklässt. Aus der dunkelroth gefärbten Lösung erhält man durch Erkaltenlassen und theilweises Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs nahezu reines Tetrachloroxazobenzol, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in bräunlichrothen kleinen Nadeln. Es löst sich in Chloroform, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Letzterem in

---

[1]) Diese Berichte VII, 1395.

[2]) Jahresber. f. 1868, 347.

[3]) Mit der Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt. Die Reindarstellung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da er nicht krystallisirt. Er löst sich in Schwefelsäure mit tief indigblauer Farbe, welche Färbung beim Stehen oder Eingiessen der Lösung in Wasser verschwindet.

Digitized by Google

längeren Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich; die Lösung besitzt eine rothe Farbe. Es schmilzt bei 141°.

Giesst man die von dem rohen Tetrachloroxazobenzol abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit in Wasser und säuert mit Salzsäure an, so sammelt sich am Boden des Gefässes eine dunkelgefärbte, dicke Flüssigkeit, welche aus einem Gemenge von Dichloranilin und Chlornitrophenol besteht. Man trennt beide durch Behandlung mit Natronlauge. — Das Dichloranilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ wurde durch Umkrystallisiren seines salzs. Salzes gereinigt und daraus durch Natronlauge wieder abgeschieden. Es besass die Eigenschaften des von Jungfleisch[1]) und von Lesimple[2]) durch Behandlung von Dichlornitrobenzol mit Zinn und Salzsäure dargestellten Dichloranilins. Es schmolz bei 49.5°. — Das aus dem reinen Natriumsalz abgeschiedene Chlornitrophenol $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ krystallisirt aus der heissen wässrigen Lösung in gelben, platten Nadeln, schmilzt bei 86° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Das Natriumsalz $C_6H_3Cl(NO_2)(ONa) + H_2O$ bildet glänzende, carminrothe Nadeln. Das Silbersalz $C_6H_3Cl(NO_2)(OAg)$ fällt auf Zusatz von salpeters. Silber zu der Lösung des Natriumsalzes als zinnoberrother Niederschlag aus und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, glänzenden, bräunlichrothen Nadeln. Es ist in Wasser schwer löslich. Dieses Chlornitrophenol ist demnach sehr wahrscheinlich identisch mit dem von Faust und Saame[3]) beschriebenen Chlornitrophenol vom Schmelzp. 86—87°. Ich werde diese Frage durch ein vergleichendes Studium der beiden Körper entscheiden.

Schliesslich will ich bemerken, dass auch alkoholisches Ammoniak auf Dichlornitrobenzol beim Erhitzen damit auf 200° einwirkt. Die Reaction scheint glatt zu verlaufen, und es entsteht ein in orangegelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher wohl nichts Anderes als Chlornitroanilin sein wird.

Ich setze die nähere Untersuchung der genannten Verbindungen fort.

Giessen, Universitäts-Laboratorium, 19. November 1874.

---

459. Otto N. Witt: Zur Kenntniss des 1,3 Dichlorbenzols und seiner Derivate.

(Eingegangen am 23. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Den Ausgangspunkt der nachfolgenden Versuche bildete das 1, 2, 4 Dichloranilin, welches ich mir aus Acetanilid bereitete. Chlor-

[1]) Jahresber. f. 1868, 348.
[2]) Ibid. 735.
[3]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 190.

Digitized by Google

gas wurde in Kölbchen geleitet, welche in Wasser suspendirtes Acetanilid enthielten. Eine Erhitzung der Kölbchen, welche im Anfang der Operation gern eintritt, wurde thunlichst vermieden. Die Chlorirung vollendet sich nur langsam und unvollkommen. Das Produkt ist eine gelbe, schmierige Masse, welche abfiltrirt, in wenig eiskaltem Alkohol aufgeschlemmt und so lange mit solchem gewaschen wird, bis das Filtrat hell und der Niederschlag weisslich erscheint. Aus dem Filtrat fällt Wasser ein gelbes, schmieriges, nach Chinon riechendes Oel und unvollständig chlorirtes Acetanilid. Der Niederschlag, der bei der Waschung im Filter blieb, löst sich in kochendem Alkohol mit bräunlicher Farbe und krystallisirt beim Erkalten in Form glänzender rhomboëdrischer Körner, welche nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und später mit Wasser ziemlich reines Dichloracetanilid bilden. Schmelzpunkt 140°. Durch Kochen mit Salzsäure werden dieselben sehr leicht verseift, und man erhält durch Ausfällen der salzsauren Lösung mittelst Ammoniak einen schneeweissen Niederschlag von

1, 2, 4 Dichloranilin.

Dasselbe löst sich leicht in Alkohol und schiesst aus demselben in schönen Nadeln an. Aus Wasser, in dem es wenig löslich ist, krystallisirt es in glänzenden, flachen und sehr biegsamen Nadeln. Es schmilzt bei 62.5° und siedet unzersetzt bei 239°. Das Destillat erstarrt meist erst bei Berührung mit einem spitzen Körper oder mit einer Spur schon festen Produktes.

Dichloranilinchlorhydrat krystallisirt aus der stark salzsauren Lösung in sternförmig vereinigten, sehr glänzenden Nadeln, die sich in Berührung mit Wasser vollständig in Salzsäure und die freie Base spalten.

Eine Chlorbestimmung der destillirten Base ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_6 H_3 Cl_2 NH_2$.	Gefunden.
43.83	43.38.

Aus dem Dichloranilin wurde das

1, 3 Dichlorbenzol

erhalten. Dichloranilin wurde in einem Kolben mit einer bedeutenden Menge Salpetrigäthers übergossen. Es löste sich unter Stickstoffentwickelung. Nach erfolgter Lösung wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, dann die Masse in Wasser gegossen. Es schied sich ein gelbes Oel aus, welches mit Wasserdämpfen destillirt und rectificirt wurde. Die ziemlich constant zwischen 170 und 171° siedende Fraction des Destillates wurde analysirt und ergab:

Berechnet für $C_6 H_4 Cl_2$.	Gefunden.
48.30	47.65.

Digitized by Google

Die gefundenen Zahlen sowohl für das Anilin, als auch das vorliegende Produkt sind etwas zu niedrig. Das liegt wohl an einer geringen Beimengung von Monochlorderivat, welche sich indessen auch bei wiederholtem Abdampfen der Base mit Salzsäure (wobei übrigens grosse Verluste durch Verflüchtigung der Base mit Wasserdämpfen entstehen) nicht beseitigen lässt.

Ganz rein erhielt neuerdings Körner[1]) dieses Dichlorbenzol durch Destillation des Platindoppelchlorides des dem Binitrobenzol entsprechenden 1, 3 Diazochlorbenzols.

Farbloses, stark lichtbrechendes Oel vom Siedepunkt 172 (Körner) und angenehmem Geruch.

Nitrirt liefert dasselbe ein krystallinisches Produkt, dessen nähere Untersuchung dasselbe wohl als 1, 2, 4 Dichlornitrobenzol kennen lehren wird.

Die Structur der vorstehenden Körper erklärt sich, wenn man weiss, dass das gewöhnliche Dichlorbenzol 1, 4 und ein zweites von Beilstein und Kurbatow dargestelltes 1, 2 ist, zu 1, 3. Ausserdem hat Wurster für das aus Acetanilid entstehende Dibromanilin die Stellung 1, 2, 4 nachgewiesen, und es ist kein Grund für eine andere Annahme bei den Chlorderivaten vorhanden.

Dichlornitranilin.

Dichloracetanilid wurde in Portionen von je 5 Gramm durch Eintragen in eiskalte Salpetersäure von 1.510 nitrirt, das Gemisch sofort in Eiswasser gegossen, schnell abfiltrirt und auf einem Tuche mit Eiswasser bis zur völlig neutralen Reaction gewaschen. Die erhaltene weisse Masse wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt und zuerst mit eiskaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Das Produkt bildete kleine Prismen oder weiche Nadeln und erwies sich bei der Analyse als Dichlormononitracetanilid. S. P. 188°.

Berechnet für	Gefunden.	
$C_6H_2Cl_2NO_2NHC_2H_3O$.	Prismen.	Nadeln.
28.51	28.72	28.36.

Die Verseifung dieses Körpers gelingt nur schwer. Kochen mit Salzsäure liefert selbst nach längerer Zeit nur Gemische, die Wirkung der Alkalien ist eine noch weniger glatte, Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr nach Remmers[2]) lieferte mir ebenfalls stets nur Gemische. Dagegen führt vorsichtiges Digeriren mit Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 150—180° rasch und sicher zum Ziele. Höheres Erhitzen oder mehr als zweistündige Einwirkung hat theilweise Zersetzung und Bildung schmieriger Substanzen zur Folge.

---

[1]) Gazetta chimica, Heft VI, VII, VIII.
[2]) Diese Berichte VII, 849.

Digitized by Google

Das entstandene Produkt krystallisirt aus Alkohol in büschligen Nadeln von orangegelber Farbe und vom Schmelzpunkt 100°, deren Analyse die gewünschte Zusammensetzung bewies:

Berechnet für $C_6H_2Cl_2NH_2NO_2$.	Gefunden.
34.30	34.22.

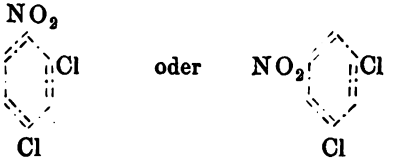
Dichlornitrobenzol.

Aus dem beschriebenen Dichlornitranilin entsteht bei der Behandlung, wie sie für Dichlorbenzol angegeben wurde, Dichlornitrobenzol.

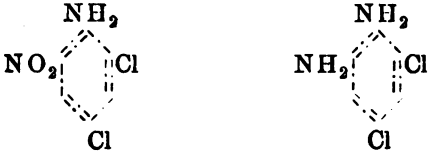
Berechnet für $C_6H_3Cl_2NO_2$.	Gefunden.
Cl 36.97 pCt.	Cl 37.51.

Lange, prachtvolle, seidenglänzende Nadeln, oft büschlig vereinigt, mit Wasserdämpfen ungemein leicht flüchtig. Schmilzt bei 47.5°, siedet unter geringer Zersetzung gegen 240° (zu einer genauen Bestimmung reichte das vorhandene Material nicht aus).

Für diesen Körper sind blos zwei Constitutionsformeln denkbar:



In Anbetracht seiner Entstehungsweise, seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel und des Umstandes, dass sein Schmelzpunkt bei 49°, der des aus Dichlorbenzol durch Nitration erhaltenen Körpers bei 88° liegt, dass der vorliegende Körper durch Reduction ein bei 51° schmelzendes Amid (dessen Untersuchung mich soeben beschäftigt) liefert, während 1, 2, 4 Dichloranilin bei 62.5° schmilzt, erlaube ich mir vorläufig die symmetrische Formel vorauszusetzen, und ergeben sich alsdann für das Dichlornitroamidobenzol und das daraus entstehende Dichlorphenylendiamin folgende Constitutionsformeln:



Dichlorphenylendiamin.

Durch Reduction des Dichlornitranilins mittelst Zinn und Salzsäure erhält man breite Nadeln eines Zinndoppelsalzes, welches in Wasser gelöst, durch H_2S von Zinn befreit, mit Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Lange, sehr biegsame, atlasglänzende, schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 60.5 °, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Digitized by Google

Berechnet für $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$.	Gefunden.
Cl 40.11	Cl 40.00.

Ich gedenke diese Untersuchungen fortzusetzen und werde über ihren weitern Verlauf seiner Zeit berichten.

Hard, bei Zürich, 20. November 1874.

Untersuchungen über die synthetische Darstellung der aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung.

(Aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Strassburg.)

XI.

460. Julijan Grabowski: Ueber Dinaphtylmethan und einige seiner Derivate.

(Verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Dinaphtylmethan.

Naphtalin reagirt mit Methylal unter Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure ausserordentlich stark. Es war daher ziemlich schwer, die Bedingungen zu finden, bei welchen man leicht die Bildung von weiteren Condensationsprodukten vermeiden kann. Die Verdünnung mit Eisessig hat sich bei weitem als unzureichend erwiesen, und man musste andere Verdünnungsmittel suchen, bei welchen die Reaction besser gemässigt werden konnte. Die beste Darstellungsmethode ist die folgende. In 20 Thl. Chloroform werden 5 Thl. Naphtalin aufgelöst und mit 1 Thl. Methylal zusammengemischt, dann mit kaltem Wasser abgekühlt und unter fortwährendem Abkühlen 10 Thl. conc. Schwefelsäure in kleinen Quantitäten zugesetzt. Bei dem Zusetzen von Schwefelsäure muss das Ganze stark geschüttelt werden; hat man alle Schwefelsäure zugesetzt, so bleibt die ganze Mischung unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit werden ungefähr 30 Thl. Wasser zugesetzt, das Chloroform abdestillirt, der Rückstand auf dem Seihtuche abgeseiht, mit Wasser ausgewaschen, mit Aether ausgekocht, der ätherische Auszug durch das Seihtuch abfiltrirt, auf dem Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Aether auf dem Wasserbade vollkommen abdestillirt. Die zurückbleibende Masse wird auf freiem Feuer aus einer Retorte destillirt, bis die Temperatur über 300° steigt; dann wird die Retorte abgekühlt, die erhaltene pechartige, schwarze Masse in eine kleinere Retorte gebracht und weiter auf freiem Feuer destillirt.

Auf diese Weise erhält man ein dunkelgelb gefärbtes Destillat, das beim Zusammenreiben mit Alkohol vollkommen krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schon

Digitized by Google

ziemlich reines Dinaphtylmethan liefert. Bei der ersten Krystallisation, nach der Abkühlung, setzt sich zuerst eine braune, ölige Masse ab, von welcher die klare Lösung abgegossen wird. Man erhält dadurch viel schneller das reine Dinaphtylmethan. Uebrigens reicht schon ein doppeltes Krystallisiren aus, um einen fast vollkommen reinen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Das rohe Destillat beträgt ungefähr das doppelte Gewicht von dem angewandten Methylal; jedoch ist die Ausbeute an reinem Dinaphtylmethan kaum der Quantität von Methylal gleich.

Das reine Dinaphtylmethan ist in Aether, Chloroform und Benzol sehr löslich. Aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung krystallisirt es nach dem Abkühlen in kurzen, farblosen Prismen, die sich in ungefähr 15 Thl. siedendem und 120 Thl. kaltem Alkohol lösen. Je reiner der Kohlenwasserstoff ist, desto feiner sind die Prismen. Er schmilzt bei 109° und erstarrt langsam zu einer strahlig krystallinischen, farblosen Masse. Er destillirt über 360° ohne Zersetzung und scheint eine ziemlich hohe Temperatur zu ertragen, da die bei der ersten Krystallisation sich zuerst absetzende ölige Masse bei dem Destilliren durch eine glühende, mit Bimstein gefüllte Röhre noch ziemlich viel von dem Dinaphtylmethan liefert.

Das Dinaphtylmethan, aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}$.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{21}	252	94.03	93.56	93.90
H_{16}	16	5.97	6.05	6.06
	268	100.00.		

Die Entstehung des Dinaphtylmethans erklärt sich durch die folgende Gleichung:

$$CH_2(OCH_3)_2 + 2C_{10}H_8 - 2CH_3OH = CH_2(C_{10}H_7)_2.$$

Es war vor Allem interessant, die Oxydationsprodukte kennen zu lernen, da man die Bildung eines Ketons erwarten durfte, welches geeignet ist, festzustellen, ob die Methangruppe sich mit den Naphtalingruppen in der α- oder β-Stellung verbindet. Ich habe deswegen das Dinaphtylmethan mit einem Gemisch von saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure 3 Tage gekocht und in einer zugeschmolzenen Röhre auf 140° während 20 Stunden erhitzt, aber in beiden Fällen nur fast vollkommen unverändertes Dinaphtylmethan erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade 6 Stunden digerirt, bildet es eine Sulfosäure, die nicht näher untersucht wurde.

Mit Pikrinsäure, Salpetersäure und Brom bildet Dinaphtylmethan gut characterisirte Verbindungen, die in Folgendem beschrieben sind.

Digitized by Google

Pikrinsäure und Dinaphtylmethan.

Dinaphtylmethan verhält sich gegen Pikrinsäure ziemlich merkwürdig; es verbindet sich nämlich nicht mit einem, sondern mit zwei Molekülen Pikrinsäure und liefert eine schön krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{21}H_{16} + 2C_6H_3OH(NO_2)_3.$$

Es verbindet sich hier eine jede Naphtalingruppe mit einem Molekül Pikrinsäure, und man sieht daraus, wie vorsichtig man bei der Bestimmung der Molekulargrösse eines complicirten Kohlenwasserstoffes aus der Pikrinsäureverbindung sein muss.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan mit 2 Mol. Pikrinsäure in der möglichst geringen Menge von siedendem Chloroform auflöst und zusammenmischt. Nach dem Erkalten setzen sich rothgelbe Prismen ab, die, mit Chloroform ausgewaschen, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und verbrannt, die folgenden Zahlen lieferten:

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{33}	396	54.55	—	54.29
H_{22}	22	3.03	—	3.26
N_6	84	11.57	11.34	11.69
O_{14}	224	30.85	—	—
	726	100.00.		

Diese Verbindung schmilzt bei 142°—143°; mit Alkalien und Ammoniak wird sie leicht zersetzt und verpufft beim Erhitzen schwach.

Tetranitrodinaphtylmethan.

Rauchende und sogar gewöhnliche Salpetersäure wirkt sehr leicht auf Dinaphtylmethan ein. Das Dinaphtylmethan löst sich bald in 10 Th. rauchender Salpetersäure in der Kälte auf; nach 12—14 Stunden setzen sich kleine, rhombische, fast farblose Krystalle ab, die, von der Flüssigkeit abfiltrirt, mit Eisessig und nachher mit Alkohol ausgewaschen und ausgekocht, im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{12}N_4O_8$ zeigten.

Berechnet für $C_{21}H_{12}N_4O_8$.			Gefunden.
C_{21}	252	56.25	56.53
H_{12}	12	2.68	2.97
N_4	56	12.50	12.11
O_8	128	28.57	—

Es ist also ein vierfach nitrirtes Dinaphtylmethan nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16} + 4NO_3H = C_{21}H_{12}(NO_2)_4 + 4H_2O$$

entstanden, wahrscheinlich

Digitized by Google

$$CH_2\begin{cases}C_{10}H_5(NO_2)_2\\C_{10}H_5(NO_2)_2\end{cases}.$$

Die leichte Nitrirung des Dinaphtylmethans ist sehr auffallend. Es scheint die Anwesenheit der Methangruppe die Nitrirung zu erleichtern, da ich auch von Dinaphtyltrichoräthan und Dinaphtyldichloräthylen schon in der Kälte nur vierfach nitrirte Substitutionsprodukte erhalten habe.

Die zuerst fast farblosen, rhombischen Blättchen von Nitrodinaphtylmethan färben sich bald an dem Lichte goldgelb. Es scheint sich zwischen 260°—270° vollkommen zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft es schwach. In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig ist es fast unlöslich; Anilin löst es ziemlich leicht auf.

Der entsprechende Amidokörper wurde nicht untersucht.

Dibromdinaphtylmethan.

Diese Verbindung erhält man am leichtesten, wenn man 1 Mol. Dinaphtylmethan in Aether löst und unter Abkühlen mit kaltem Wasser langsam 2 Mol. Brom zusetzt. Es entwickelt sich Bromwasserstoffsäure, und bald setzt sich eine schwere, ölige Flüssigkeit ab, die nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch erstarrt. Diese krystallinische Masse wird zuerst mit kaltem, dann mit heissem Alkohol ausgewaschen, in wenig siedendem Benzol aufgelöst und umkrystallisirt. Bei Anwendung kleinerer Mengen ist es besser, nach dem Auflösen in Benzol ungefähr die Hälfte Alkohol zuzusetzen. Die auf diese Weise gereinigte Substanz hat, mit Alkohol ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Br_2$ gezeigt.

Berechnet für $C_{21}H_{14}Br_2$.			Gefunden.	
			1.	2.
C_{21}	252	59.15	59.19	—
H_{14}	14	3.30	3.50	—
Br_2	160	37.55	—	37.35
	426	100.00.		

Sie ist also ein zweifach gebromtes Dinaphtylmethan, das nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{16} + 2Br_2 = C_{21}H_{14}Br_2 + 2BrH$$

entsteht.

Das Dibromdinaphtylmethan zersetzt sich zum kleineren Theil bei der Destillation. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge bleibt es unversehrt. Seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich:

$$CH_2(C_{10}H_6Br)_2.$$

Es krystallisirt aus Alkohol-Benzol in farblosen, kurzen Nadeln, die sich in Warzen vereinigen und schmilzt bei 193°. In Alkohol ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Chloroform viel leichter löslich.

Digitized by Google

461. Peter Griess: Beiträge zur Kenntniss der Reductionsprodukte der Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 27. November.)

Schon vor ungefähr 10 Jahren habe ich kurz darauf aufmerksam gemacht[1]), dass durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf gewöhnliche Nitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure) eine Säure von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_5$ entsteht, welche ich Azoxybenzoësäure genannt habe, und welche ich nunmehr als Metazoxybenzoësäure bezeichnen möchte. Von der Strecker'schen Azobenzoësäure unterscheidet sich dieselbe in ihrer Zusammensetzung durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, und sie steht zu dieser in derselben Beziehung, wie das Azoxybenzol zum Azobenzol:

$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2O_5}$	$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2O}$
Metazoxybenzoësäure.	Azoxybenzol.
$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2O_4}$	$\underbrace{C_{12}H_{10}N_2}$
Azobenzoësäure Strecker's.	Azobenzol.

Damit beschäftigt, das Studium dieser Säure zum Abschluss zu bringen, habe ich auch deren Verhalten gegen Zinn und Salzsäure untersucht. Dabei ergab sich nun, dass sie diesen Reagentien gegenüber eine ungemein grosse Beständigkeit zeigt, und dass erst nach mehrstündigem Kochen damit eine Reduction derselben bewirkt wird. Das Resultat dieser Reduction ist eine neue Amidosäure, von der sich ein Theil sofort in Form eines amorphen, unlöslichen Zinndoppelsalzes ausscheidet, ein anderer aber, mit gleichzeitig gebildeter Amidobenzoësäure, in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Darstellung dieser neuen Amidosäure im freien Zustande geschieht in gewöhnlicher Weise: Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats zur Trockene, Behandlung des Rückstandes mit überschüssigem verdünntem Ammoniak und Zusatz von Essigsäure. Nach 24stündigem Stehen erhält man die neue Amidosäure als röthlich gefärbte Krystallmasse, jedoch stets gemischt mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Amidobenzoësäure, welch' letztere indess leicht durch wiederholtes Ausziehen des Gemisches mit heissem Wasser entfernt werden kann. Wird nun die rückständige neue Amidosäure noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem vollständigen Entfärben mit Thierkohle aus der kochenden Lösung wiederum vermittelst Ammoniak und Essigsäure abgeschieden, so erhält man sie sofort vollkommen rein. Sie krystallisirt in weissen, geschmacklosen, kurzen Nadeln, die selbst in kochendem Wasser, und auch in kochendem Alkohol, nur sehr schwer löslich sind und von Aether fast garnicht aufgenommen

[1]) Ann. Chem. und Pharm. 181, 92.

Digitized by Google

werden. Die Zusammensetzung der bei 150° getrockneten Säure wurde der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4$ entsprechend gefunden. Im lufttrockenen Zustande enthält sie noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, das erst nahe der angegebenen Temperatur vollständig ausgetrieben wird. Erhitzt man etwas stärker, bis auf ungefähr 170°, so tritt eine eigenthümliche Umwandlung der Säure ein.

Sie schmilzt zum Theil, und ohne an Gewicht noch sehr beträchtlich zu verlieren, verwandelt sie sich in eine neue Verbindung, die zwar auch noch den Charakter einer Amidosäure besitzt, aber ausserdem von ihrer Muttersubstanz durchaus verschieden ist. Besonders ist dieses Umwandelungsprodukt dadurch ausgezeichnet, dass es vollständig amorph und in allen neutralen Lösungsmitteln so gut wie ganz unlöslich ist. Seine Zusammensetzung habe ich noch nicht ermittelt.

Von den Verbindungen der neuen Säure habe ich bis jetzt die folgenden näher untersucht.

Silbersalz. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet es sich als ein weisser, anfänglich amorpher Niederschlag aus, der sich jedoch bald in kleine, sternförmig gruppirte Blättchen umwandelt. Im lufttrockenen Zustande ist es nach der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4Ag + H_2O$ zusammengesetzt. Sein Krystallwasser wird erst bei etwa 150° vollständig ausgetrieben.

Salzsäureverbindung. $C_{14}H_{12}N_2O_4,2HCl$. Sie krystallisirt in weissen, in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslichen Säulen. Ihre concentrirte wässerige Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Platindoppelsalz. Man erhält es entweder in kleinen, gelben Warzen oder, beim langsamen Krystallisiren, in rhombischen, scharf ausgebildeten Tafeln oder Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und erleidet beim längeren Kochen seiner wässerigen Lösung Zersetzung. Im lufttrockenen Zustande entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4,2HCl,PtCl_4 + 2H_2O$. Schon bei 105° verliert es das Krystallwasser vollständig.

Man sieht, dass die Zusammensetzung der eben beschriebenen Säure dieselbe ist, wie diejenige der Hydrazobenzoësäure Strecker's, welch' letztere dieser Chemiker durch Einwirkung von Eisenvitriol auf eine alkalische Lösung seiner Azobenzoësäure erhielt. Ausserdem jedoch hat die Hydrazobenzoësäure mit der von mir dargestellten Verbindung durchaus nichts gemein, und sie ist von dieser besonders auch dadurch verschieden, dass sie mit Säuren keine salzartigen Verbindungen eingeht In Berücksichtigung dieser Thatsachen musste sich nun sofort die Ansicht aufdrängen, dass beide Säuren vielleicht in derselben Weise mit einander verwandt sein möchten, wie das Hydrazobenzol und Benzidin, von denen das Erstere bekanntlich, nach Hofmann's Beob-

Digitized by Google

achtungen, durch einfaches Auflösen in Salzsäure, in Folge einer molekularen Umlagerung, in Letzteres übergeführt wird. Der Versuch hat diese Ansicht vollkommen bestätigt. Wird Hydrazobenzoësäure mit gewöhnlicher Salzsäure zum Kochen erhitzt, so wird sie allmählich gelöst und ohne Bildung von Nebenprodukten in die isomere neue Amidosäure übergeführt [1]).

Was die Constitution dieser Säure anbelangt, so ist es wohl nicht nöthig, näher auseinander zu setzen, dass dieselbe als die Diamidoverbindung der von Fittig beschriebenen Diphensäure [2]), $C_{12}H_8 \begin{matrix} --CO.OH \\ --CO.OH \end{matrix}$, oder einer dieser isomeren Säure zu betrachten ist, und dass ihr deshalb die rationelle Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2 \begin{matrix} --CO.OH \\ --CO.OH \end{matrix}$ zukommen muss. Man könnte sie hiernach als Metadiamidodiphensäure bezeichnen. Besonders findet diese Ansicht auch in dem Verhalten dieser Säure bei der trockenen Destillation ihres Bariumsalzes mit Aetzbaryt eine Stütze. Sie zerfällt dabei nämlich in Kohlensäure und Benzidin nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_{12}N_2O_4}_{\text{Diamidodiphensäure.}} = 2(CO_2) + \underbrace{C_{12}H_{12}N_2}_{\text{Benzidin. (Diamidodiphenyl).}}$$

Da mir beträchtliche Mengen von Orthonitrobenzoësäure zu Gebote standen, so habe ich es der Mühe werth gefunden, auch aus dieser die bezüglichen Reductionsprodukte darzustellen, welche ich hier ebenfalls kurz charakterisiren möchte.

Orthazoxybenzoësäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$. Man erhält sie in ganz derselben Weise, wie die Metazoxybenzoësäure. Eine Mischung gleicher Theile Orthonitrobenzoësäure und Aetzkali in kleinen Stücken wird mit dem doppelten Gewichte Alkohol übergossen und dann gelinde erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, wodurch die gebildete Orthazoxybenzoësäure, gemengt mit einer beträchtlichen Menge einer braunen, humusartigen Substanz, ausgefällt wird. Man entfernt die Letztere, indem man die braune Fällung mit kaltem Barytwasser behandelt, welches die Orthazoxybenzoësäure leicht aufnimmt, die humusartige Substanz aber ungelöst lässt. Man

[1]) Strecker führte an, dass die Hydrazobenzoësäure beim Kochen mit starker Salzsäure in Azobenzoësäure und Amidobenzoësäure zerfalle, nach der Gleichung:

$$2(C_{14}H_{12}N_2O_4) = C_{14}H_{10}N_2O_4 + 2(C_7H_7NO_2).$$

In Folge des oben Angeführten kann ich nicht umhin, die Richtigkeit dieser Beobachtung zu bezweifeln, und gleichfalls halte ich es auch für unwahrscheinlich, dass, wie Reichenbach und Beilstein angeben, die Hydrazodracylsäure sich ebenso verhalten soll. (Ann. Chem. und Pharm. 132).

[2]) Ann. Chem. und Pharm. 166, 367.

Digitized by Google

filtrirt nun, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, filtrirt wiederum und versetzt darauf das kochend heisse Filtrat mit Salzsäure. Ein oder zweimaliges Umkrystallisiren der so ausgefällten Säure aus verdünntem Alkohol liefert sie vollständig rein.

Sie krystallisirt in kleinen, weissen, rhombischen Prismen, welche ziemlich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Aether und selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen in einer Probirröhre schmilzt sie unter Schwärzung und Zersetzung und Bildung eines gelben Rauches. Ihr Bariumsalz, welches lufttrocken die Formel $C_{14}H_8N_2O_5Ba + 4H_2O$ besitzt, krystallisirt in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen, spiessigen Krystallen.

Orthohydrazobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$. Durch Behandlung der zuvor beschriebenen Säure in concentrirter alkalischer Auflösung mit Natriumamalgam, wird sie zunächst in Orthazobenzoësäure[1]) und schliesslich in Orthohydrazobenzoësäure übergeführt. Versetzt man nach beendigter Reduction die vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure, so wird die letztere Säure als fast ganz weisser Niederschlag abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, gereinigt, erhält man sie in kleinen, länglich rundlichen Blättchen, oder auch in mikroskopischen Prismen. Im trockenen Zustande erhält sich dieselbe lange Zeit unverändert, feucht dagegen aufbewahrt, verwandelt sie sich allmählich wieder in Orthoazobenzoësäure. Sehr rasch kann die Rückführung durch salpetrige Säure bewirkt wird. Mit Basen bildet sie Salze, mit Säuren aber verbindet sie sich nicht.

Wird diese Hydrazobenzoësäure mit gewöhnlicher Salzsäure zum Kochen erhitzt, so wird sie alsbald gelöst und in ähnlicher Weise, wie die Metahydrazobenzoësäure in eine neue Säure übergeführt. Um diese Letztere aus der salzsauren Lösung auszuscheiden, verdünnt man diese zunächst stark mit Wasser, entfärbt dann mit Thierkohle, filtrirt, übersättigt das kochend heisse Filtrat mit Ammoniak und setzt dann Essigsäure zu. Man erhält sie so als zeisiggrünen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher auch in Alkohol und Aether, selbst in der Siedhitze, nur wenig löslich ist. Besonders charakteristisch ist das Platinsalz dieser Säure, welches man erhält, wenn man ihre verdünnte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es bildet hellgelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser so gut wie ganz unlöslich sind.

Obwohl ich die letztbeschriebene Säure bisher noch nicht analysirt habe, so zweifle ich doch keinen Augenblick daran, dass sie die

---

[1]) Schon vor längerer Zeit hat A. Claus angegeben (Ann. Chem. und Pharm. Bd. 168, S. 21), dass in seinem Laboratorium über diese Säure gearbeitet wird. Ich habe desshalb deren Studium nicht weiter verfolgt.

Digitized by Google

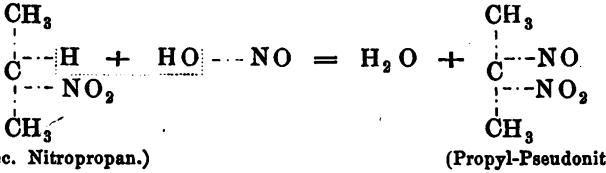
der oben beschriebenen Metadiamidodiphensäure entsprechende Orthosäure ist, was ich später genauer zu beweisen gedenke. Ferner beabsichtige ich auch noch, aus der Parahydrazobenzoësäure die Paradiamidodiphensäure darzustellen.

---

462. Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Constitution der Pseudonitrole.

(Eingegangen am 29. November.)

An den beiden, bisher einzig bekannten secundären Nitrokörpern, dem secundären Nitropropan und -butan, haben wir gezeigt, dass für diese Körperklasse die Bildung der „Pseudonitrole" bei Einwirkung von salpetriger Säure charakteristisch ist, gerade wie die Bildung der Nitrolsäuren für die primären Nitrokohlenwasserstoffe. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der Pseudonitrole haben wir die Auffassung derselben als Nitro-Nitrosokörper hingestellt, sodass z. B. dem aus sec. Nitropropan und salpetriger Säure entstehenden Propyl-Pseudonitrol die Enstehungs- und Constitutionsformel:



(Sec. Nitropropan.) (Propyl-Pseudonitrol.)

zukommen würde.

Wir haben uns nun bemüht, zur Prüfung dieser Ansicht experimentelles Material zu sammeln. Durch die Arbeiten Baeyer's, sowie Baeyer und Caro's haben wir bereits Kenntniss von einigen Körpern, die die Nitrosogruppe in Verbindung mit Kohlenstoff enthalten, (Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosophenol u. s. w.), und wir wissen, dass die Nitrosogruppe derselben durch Reduction in die Amido-, durch Oxydation in die Nitrogruppe übergeführt wird. Um daher die Constitution der Pseudonitrole zu ermitteln, war es wichtig, das Verhalten derselben gegen Reductions- und Oxydationsmittel zu untersuchen.

Wir haben die Versuche an dem im Vergleich zu der Butanverbindung leichter zu beschaffenden Propyl-Pseudonitrol ausgeführt und zu diesem Zwecke eine grössere Menge desselben dargestellt. Wir haben über die Eigenschaften dem früher Gesagten wenig hinzuzufügen; durch langsames Verdunsten seiner (tiefblaugefärbten) Chloroformlösung haben wir es in grossen, absolut farblosen, glasähnlichen Krystallen von vollkommenster Durchsichtigkeit erhalten.

Digitized by Google

Ueber die Krystallform derselben theilt uns Hr. Professor P. Groth, welcher die Güte hatte, die krystallographische Untersuchung derselben in seinem Laboratorium durch Hrn. Dr. Bodewig ausführen zu lassen, Folgendes mit:

Fig. 1.

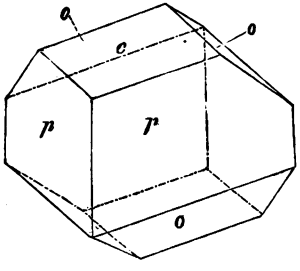
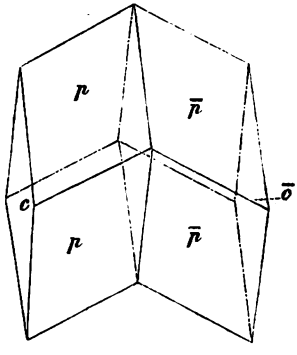


Fig. 2.



Krystallsystem monoklinisch.
Axenverhältniss (Klinodiag.: Orthodiag.: Verticale)

$$a : b : c = 1.2911 : 1 : 0.6772,$$
$$\beta = 61^{0}52'.$$

Entweder einfache Krystalle, Fig. 1, prismatisch ausgebildet, Combinationen von $p = \infty P$, $c = o P$, $o = +P$, — oder Zwillinge nach $o P$, nur von p und c umschlossen und nach letzterer Fläche tafelartig, s. Fig. 2.

Winkel.	Beobachtet.	Berechnet.
$p : p$ vorn	*82° 35′	—
$p : p$ -	*108 · 8	—
$p : o$	116 51	117° 0′
$c : c$	134 52	134 49
$o : o$	*111 46	—
$p : \bar{p}$	143 37	143 44.

Die optische Axenebene ist parallel der Symmetrieebene (durch c ist eine optische Axe mit starker Dispersion nahe der Mitte des Gesichtsfeldes zu sehen).

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Propylpseudonitrol.

Unsere Hoffnung, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff das Pseudonitrol in ein Diamin (Diamidopropan) zu verwandeln, scheiterte an der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit desselben unter Abspaltung von salpetriger Säure. Zinn und Salzsäure und ähnliche Reductionsmittel wirken auf die Verbindung in der Kälte uud bei mässiger Erwärmung nicht ein, und die Anwendung

Digitized by Google

höherer Temperatur war bei einem Körper, der schon dicht über seinem Schmelzpunkte (76°) unter Entwickelung rother Dämpfe total zerfällt, natürlich ausgeschlossen. Die einzige Möglichkeit, ihn in niederer Temperatur zu reduciren bot die Einwirkung von Natriumamalgam auf seine alkoholische Lösung. Die tiefblaue Flüssigkeit wird bei ganz gelindem Erwärmen allmählich vollkommen entfärbt, und es scheidet sich ein Salz in weissen Flocken ab, von dem der Alkohol noch einen Theil gelöst enthält. Die Flocken, abfiltrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, erwiesen sich als Natriumnitrit. Das daraus bereitete Silbersalz zeigte alle Eigenschaften und Reactionen des salpetrigsauren Silbers und ergab bei der Analyse:

	Berechnet für $AgNO_2$.	Gefunden.
Ag	70.13	70.66.

Aus der vom Natriumnitrit abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeit liessen sich nur schmierige Substanzen und ein wenig eines ammoniakalisch riechenden Körpers, dagegen keine charakterisirbaren organischen Verbindungen gewinnen.

Viel günstigere Resultate wurden erhalten, als wir versuchten, durch Oxydation die Constitution des Pseudonitrols aufzuklären.

Einwirkung von Chromsäure auf Propyl-Pseudonitrol.

Wie die Nitrosokörper Baeyer's und Caro's durch Oxydation direct 1 Sauerstoffatom addiren und Nitrokörper liefern, so nimmt auch das Propyl-Pseudonitrol bei der Oxydation 1 Atom Sauerstoff auf:

$$C_3H_6N_2O_3 + O = C_3H_6N_2O_4.$$

Als Oxydationsmittel wählten wir die energisch wirkende Chromsäure, weil wir erwarten durften, dass diese schon bei niederen Wärmegraden, unter der Zersetzungstemperatur des Pseudonitrols (76°), reagiren würde. Diese Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt.

Zur Ausführung desselben verfährt man folgendermassen:

2 Gewichtstheile trockenes, fein gepulvertes Pseudonitrol werden mit 16 Theilen Eisessig übergossen und allmählig unter gelindem Erwärmen $4\frac{1}{2}$ Theile krystallisirte Chromsäure eingetragen. Die Operation erfordert einige Vorsicht. Ganz unterlassen darf man das Erwärmen nicht, da in der Kälte keine Reaction eintritt; erwärmt man aber zu stark, so tritt, wenn die Zersetzungstemperatur des Pseudonitrols (76°) erreicht wird, Entwickelung rother Dämpfe und somit Verminderung der Ausbeute ein. Wird die Operation richtig geleitet, so tritt während ihres Verlaufs keinerlei Gasentwickelung ein. Die Chromsäure wird in kleinen Portionen eingetragen und mit dem Zusatz neuer Mengen gewartet, bis die durch den Farbenwechsel leicht bemerkbare Reduction der Säure stattgefunden hat.

Nach beendigter Reaction giesst man in viel Wasser und stumpft

Digitized by Google

die Essigsäure durch verdünnte Alkalilauge ab. Das Oxydationsprodukt kann nun leicht durch Ausschütteln mit Aether oder besser durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen werden. Unterwirft man nämlich die wässrige Flüssigkeit der Destillation, so geht die neue Verbindung mit den ersten Wassertropfen sofort in reinem Zustande über. Sie erstarrt entweder schon im Kühlrohr oder in der Vorlage zu einer blendend weissen, durchscheinenden, campherartigen Krystallmasse. Die Destillationswässer enthalten noch etwas davon gelöst; unterwirft man diese einer zweiten Destillation, so geht das darin Gelöste wieder mit den ersten Wassertropfen über und kann so leicht gewonnen werden. In seltenen Fällen blieb die überdestillirte Substanz unter Wasser noch einige Zeit ölig; trennt man aber dann das Oel vom Wasser, so erstarrt es alsbald zu derselben oben beschriebenen campherartigen Masse.

Es ist interessant, dass man genau dieselbe Substanz, wenn auch natürlich in sehr viel geringerer Menge, durch eine Selbstoxydation beim Erwärmen des Propylpseudonitrols für sich allein erhält. Wird dasselbe im Wasserbade erwärmt, so schmilzt es zunächst zu einer tiefblauen Flüssigkeit, entwickelt dann Ströme von rothen Dämpfen und hinterlässt schliesslich neben Wasser und sehr geringen Mengen einer Nitrosäure ein Oel, welches, mit Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destillirt, sich mit den durch Oxydation mittelst Chromsäure erhaltenen Krystallen absolut identisch erwies. Offenbar zerfällt beim Erwärmen ein Theil der Substanz vollständig unter Abgabe von Stickstoffoxyden, welche ihrerseits den noch unzersetzten Theil des Pseudonitrols genau wie die Chromsäure oxydiren.

Dinitropropan.

Die neue Substanz, mit Wasser destillirt und im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet, ist ohne Weiteres chemisch rein. Umkrystallisiren aus Alkohol ändert ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften durchaus nicht mehr. Ihre Zusammensetzung ist die eines Dinitropropans, $C_3 H_6 N_2 O_4$:

	Berechnet.	Gefunden.
C	26.87	27.00
H	4.48	4.92
N	20.90	20.63
O	48.15	—
	100.00.	

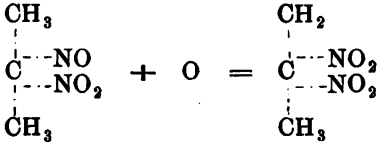
Da die Substanz ohne Zersetzung destillirbar ist, so konnte diese Formel durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt werden, welche, im Hofmann'schen Apparate in Anilindampf genommen, ergab:

Digitized by Google

Dampfdichte berechnet für Luft = 1.	Gefunden.
4.64	4.44.

Das Dinitropropan — mit diesem Namen glauben wir die neue Substanz vorläufig belegen zu dürfen — bildet, wie schon erwähnt, blendend weisse, durchscheinende Krystalle, welche mit dem Campher äusserlich die grösste Aehnlichkeit zeigen. Wie dieser sind sie äusserst leicht mit Wasserdämpfen flüchtig, und ebenso sublimiren sie trotz ihres hohen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht, dass sie z. B., wenn man sie im Exsiccator über Schwefelsäure liegen lässt, in kurzer Zeit vollständig verschwunden sind. Wie die Krystalle des Camphers haften sie aneinander und setzen dem Zerreiben oder Zerdrücken denselben zähen Widerstand entgegen. In Alkohol, Aether, Eisessig etc. ist die Substanz zerfliesslich; in Wasser dagegen nur sehr wenig löslich. Von wässrigen Alkalien wird sie nicht gelöst. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 53° C.; bei langsamem Erkalten erstarrt die im Capillarröhrchen geschmolzene Masse zuweilen so vollkommen glasartig, dass man die erstarrte Substanz von der geschmolzenen durch den blossen Anblick nicht zu unterscheiden vermag. Die Verbindung siedet constant und völlig unzersetzt bei 185°.5 C. (corrigirt; beobachtet 181°.5). Das Destillat erstarrt augenblicklich wieder zu einer weissen, durchscheinenden Krystallmasse. Ueberhitzung der Dämpfe ist zu vermeiden, da sonst eine, allerdings nur geringe, Zersetzung unter Bildung rother Dämpfe eintritt. —

Die Entstehung des Dinitropropans durch Oxydation des Propylpseudonitrols betrachten wir als eine Bestätigung unserer Auffassung der Pseudonitrole als Nitro-Nitrosoverbindungen, da die Analogie mit dem Verhalten der übrigen bekannten Nitrosoverbindungen augenfällig ist[1]). Im Sinne dieser Auffassung drücken wir die Reaction durch folgendes Schema aus:



(Propyl-Pseudonitrol). (Dinitropropan).

Dass das Dinitropropan keine sauren Eigenschaften zeigt, während die Mononitropropane von Alkalien leicht gelöst werden, stimmt ebenfalls mit dieser Constitutionsformel, welche keinen Wasserstoff mit der Nitrogruppe am gleichen Kohlenstoffatom annimmt, vollkommen überein;

[1]) Es verdient hier hervorgehoben zu werden, dass die ganz anders constituirte Aethylnitrolsäure durch Chromsäure nicht in ähnlicher Art oxydirt werden kann, sondern in niederer Temperatur nicht angegriffen wird, beim Erhitzen damit aber in derselben Weise, wie beim Erwärmen mit andern Säuren zerstört wird.

Digitized by Google

in gleicher Weise ist, wie von Tscherniak und dem Einen von uns[1]) gezeigt worden, das Brom-Pseudonitropropan, $CH_3 - CBrNO_2 - CH_3$, in Alkalien unlöslich, während das gebromte normale Nitropropan, $CH_3 - CH_2 - CHBrNO_2$, eine Säure ist.

Wenn unsere Constitutionsformeln für das Pseudonitrol und Dinitropropan sich als richtig erweisen, so zeigt sich an diesen Körpern in augenfälliger Weise die grosse Unbeständigkeit der Nitrosokörper im Vergleich zu den entsprechenden Nitroverbindungen; während die Pseudonitrole schon beim gelinden Erwärmen im Wasserbade total zerfallen, kann das Dinitropropan bei der hohen Temperatur von 185°.5 völlig unzersetzt destillirt werden. Es erinnert dies an die auffallende Thatsache, dass das Tetranitromethan Schischkoff's unzersetzt flüchtig ist.

Wir sind damit beschäftigt, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Dinitropropan zu untersuchen. Gleichzeitig sind Versuche zur Reduction von Schischkoff's Tri- und Tetranitromethan in Angriff genommen.

Zürich, den 27. November 1874.

---

463. B. Aronheim: Kurze Notiz in Betreff des Allylalkohols aus rohem Holzgeist.

(Eingegangen am 30. November.)

Bezugnehmend auf die im vorigen Hefte der „Berichte" S. 1493 zum Druck gelangte Abhandlung der HH. M. Grodzky und G. Krämer, erlaube ich mir die Mittheilung, dass ich die Untersuchung über den Allylalkohol nicht fortzusetzen gedenke, da mir die Identität desselben mit dem gewöhnlichen Allylalkohol hinreichend erwiesen scheint und andere Untersuchungen meine Zeit in Anspruch nehmen.

Carlsruhe, 28. November 1874.

---

464. Peter Griess: Notiz über Diazo-Amidoverbindungen.

(Eingegangen am 2. December.)

Unter den bezüglichen Namen Diazobenzol-Amidobrombenzol und Diazobrombenzol-Amidobenzol, habe ich schon vor längerer Zeit zwei, nach derselben empirischen Formel $C_{12}H_{10}BrN_3$ zusammengesetzte, Verbindungen beschrieben[2]), von denen die eine durch Vermischen von Bromanilin mit einer wässrigen Lösung von Salpeter-

---

[1]) V. Meyer u. J. Tscherniak. Diese Berichte VII, S. 712.

[2]) Phil. Trans. 1864, III. 678 und 700.

Digitized by Google

säure-Diazobenzol, die andere aber auf gleiche Weise, aus Anilin und Salpetersäure-Diazobrombenzol, erhalten wird:

$$\underbrace{C_6H_4N_2,NHO_3}_{\text{Salpetersäure — Diazobenzol.}} + \underbrace{2C_6H_4Br(NH_2)}_{\text{Bromanilin.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_4Br(NH_2)\end{matrix}\right\}}_{\text{Diazobenzol — Amidobrombenzol.}} +$$

$$\underbrace{C_6H_4BrNH_2,NHO_3}_{\text{Salpetersaures Bromanilin.}}$$

$$\underbrace{C_6H_3BrN_2,NHO_3}_{\text{Salpetersäure — Diazobrombenzol.}} + \underbrace{2C_6H_5(NH_2)}_{\text{Anilin.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C_6H_3BrN_2\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}}_{\text{Diazobrombenzol — Amidobenzol.}} +$$

$$\underbrace{C_6H_5(NH_2),NHO_3}_{\text{Salpetersaures Anilin.}}$$

Die Frage, ob diese beiden Verbindungen identisch oder nur isomer sind, habe ich damals unentschieden gelassen; neuerdings jedoch habe ich mich überzeugt, dass das Erstere der Fall ist. Ich habe ferner gefunden, dass dasselbe auch bei den folgenden Verbindungen, von denen ich einige ebenfalls bereits kennen gelehrt habe, stattfindet:

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_7(NH_2)\end{matrix}\right\} \text{ identisch mit } \left\{\begin{matrix}C_7H_6N_2\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_7H_5(NH_2)O_2\end{matrix}\right\} \text{ identisch mit } \left\{\begin{matrix}C_7H_7N_2O_4\\C_6H_5(NH_2)\end{matrix}\right\}$$

Es ergab sich diese Identität nicht allein aus den absolut gleichen physikalischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen, sondern auch daraus, dass sie vollständig gleiche Zersetzungsprodukte liefern. So zerfallen z. B. die beiden zuletzt erwähnten Körper unter dem Einfluss von Salzsäure in Amidobenzoësäure, Oxybenzoësäure, Chlorbenzoësäure, Phenol, Anilin und Stickstoff.

Ich habe es bisher unterlassen, rationelle Formeln für die Diazo — Amidoverbindungen aufzustellen; jedoch bin ich nunmehr geneigt, dieselben als in folgender Art constituirt zu betrachten:

$$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_4 &= N\\ & \vdots\\ & N\\ & \vdots\\C_6H_3Br &= N\end{matrix}}_{\text{Diazobenzol — Amidobrombenzol (Diazobrombenzol — Amidobenzol).}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C_6H_4 &= N\\ & \vdots\\ & N\\ & \vdots\\C_7H_6 &= N\end{matrix}}_{\text{Diazobenzol — Amidotoluol (Diazotoluol — Amidobenzol).}} \qquad \underbrace{\begin{matrix}C_6H_4 &= N\\ & \vdots\\ & N\\ & \vdots\\C_6H_3 &= N\\ |\\CO.OH.\end{matrix}}_{\text{Diazobenzol — Amidobenzoësäure (Diazobenzoësäure — Amidobenzol).}}$$

Dass die angeführten Thatsachen sich weder mit der Ansicht von

Digitized by Google

Kekulé über die Constitution der Diazo-Amidoverbindungen[1]), noch auch mit derjenigen von Strecker[2]) und Erlenmeyer[3]) in Uebereinstimmung bringen lassen, will ich hier nicht näher auseinandersetzen, da ich auf diesen Punkt an einem andern Orte ausführlicher zurückzukommen gedenke. Ich werde dann auch zeigen, dass ebenso auch die Constitutionsformeln, welche diese Chemiker von den übrigen Klassen der Diazoverbindungen aufgestellt haben, nicht wohl haltbar sind, und dass im Gegentheil die ursprünglich von mir für diese Körper gebrauchten, aber, wie es scheint, von keinem Chemiker mehr anerkannten Formeln thatsächlich der Wahrheit viel näher kommen. Uebrigens bin ich jetzt selbst geneigt, den letzteren eine etwas veränderte Gestalt zu geben; so z. B. ziehe ich nunmehr vor, die Constitution des Salpetersäure-Diazobenzols durch

$$C_6H_4 ::= \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N, NHO_3 \end{matrix}$$

anstatt, wie früher, durch $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix} \right., HNO_3$ auszudrücken.

---

465. A. Geuther: Zur Kenntniss des Nitroäthans.

(Briefliche Mittheilung an Hrn. Oppenheim vom 29. November.)

Versuche, welche ich in diesem Semester über das Nitroäthan habe anstellen lassen, um seine Constitution zu erforschen, vorzüglich, um zu sehen, ob es vielleicht Nitrosyl-Alkohol sei, haben unter Anderem die Thatsache ergeben, dass dasselbe durch wässrige phosphorige Säure bei 100° in Essigsäure und Ammoniak übergeführt wird. Darnach muss das Nitroäthan also die Acetylgruppe enthalten, ebensogut, wie die Aethylnitrolsäure, welche, wie V. Meyer fand, durch Natriumamalgam gleichfalls Essigsäure liefert. Da nun weitere Versuche ergeben haben, dass das Nitroäthan keine Hydroxylgruppe enthält, indem Phosphorperchlorid z. B. nicht darauf einwirkt, so bleibt nichts Anderes übrig, als ihm die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CO \\ \overset{v.}{N} \begin{matrix} H^2 \\ O \end{matrix} \end{matrix}$$

zu geben, d. h. es als Acetamid + Sauerstoff zu betrachten, welch'

---

[1]) Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem. II, 715.
[2]) Diese Ber. IV, 786.
[3]) Ebendas. VII, 1110.

Digitized by Google

Letzterer an den fünfwerthig gewordenen Stickstoff geknüpft ist. Durch gewisse Reductionsmittel nun wird dieser Sauerstoff weggenommen und das Amid der Säure gebildet, das dann weiter unter Wasseraufnahme in die Säure selbst und Ammoniak zerfällt. Das sogen. Nitroäthan wäre darnach also Acetamidoxyd, das Nitromethan Formamidoxyd u. s. f. Die Zersetzung des Letzteren durch conc. Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Hydroxylamin erklärt sich dann sehr einfach. Sie geht vor sich in folgender Weise:

$$C\begin{matrix}H\\O\\N\end{matrix}H^2 = CO + N\begin{matrix}H^2\\OH\end{matrix}$$

oder wohl richtiger so, dass unter Aufnahme von Wasser zuerst Ameisensäure und Hydroxylamin entstehen, von denen die erstere aber wieder unter dem Einfluss der conc. Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt:

$$C\begin{matrix}H\\O\\N\end{matrix}H^2 + OHH = C\begin{matrix}H\\O\\OH\end{matrix} + N\begin{matrix}H^2\\OH\end{matrix}$$

Wenigstens spricht hierfür die Entstehung von Essigsäure auch bei der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Nitroäthan. Die „stickstoffhaltige“ Säure, welche V. Meyer nebenbei noch vermuthet, hängt wohl eng mit Hydroxylamin zusammen.

Warum nun bei der Einwirkung von Eisessig und Eisen auf Nitroäthan nur Aethylamin erhalten wird, hat, wie ich vermuthe, wohl seinen Grund darin, dass durch diese kräftig reducirende Mischung das entstehende Acetamid zu Aethylamin wird. Versuche, dies zu constatiren sind im Gange, ebenso weitere, um vom Acetamid aus zum Nitroäthan zu gelangen.

Der Aethylnitrolsäure würde dann die Formel:

$$\begin{matrix}CH^3\\CO\\\overset{\text{v.}}{N}\overset{\text{III}}{H}\\O\end{matrix}\begin{matrix}\text{III}\\NO\end{matrix} = CH^3CO\cdots\begin{matrix}\overset{\text{v.}}{N}H\\O\\\vdots\\\overset{\text{III}}{N}O\end{matrix}$$

zukommen, sie enthielte also eine Verknüpfung von fünfwerthigem und dreiwerthigem Stickstoff durch eine Valenz, womit ihre den Azoverbindungen ähnliche Natur übereinstimmt. In den Metallverbindungen des Nitroäthans würde sich dann das Metall am Stickstoff, nämlich einen Wasserstoff der Amidogruppe ersetzend, befinden, ebenso das Brom in den Bromverbindungen u. s. w.

Digitized by Google

466. A. Oppenheim und M. Salzmann: Der Siedepunkt des Glycerins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber das Verhalten des Glycerins beim Erhitzen weichen die Angaben der zuverlässigsten neueren Lehrbücher sehr wesentlich von einander ab. Um nur einige derselben anzuführen, so geht nach Kékulé's Lehrbuch (1866) Bd. II. S 125 reines Glycerin bei raschem Erhitzen bei 275 — 280° fast vollständig über, ebenso nach Berthelot's Chimie organique (1860) Bd. II 19, nach Wurtz' Chimie médicale (1868) B. II 337 und dessen Dictionnaire II (1870) S. 1594.

Strecker's Lehrbuch (1867) S. 448 führt an, dass Glycerin bei starkem Erhitzen bei 280° kocht, wobei aber ein grosser Theil zersetzt wird. Watt's Dictionary of Chemistry Vol. II (1864) S. 887 theilt mit, dass beim Erhitzen des Glycerins für sich nur ein kleiner Theil unzersetzt übergehe, ohne dass ein Siedepunkt angeführt würde.

Auch der durch seine Correctheit ausgezeichnete Wöhler'sche Grundriss, 9. Auflage von Fittig (1874), sagt, ohne einen Siedepunkt anzugeben, dass Glycerin im lufterfüllten Raume nur unter theilweiser Zersetzung destillirbar sei. Dagegen ist in den Supplementband der Kraut'schen Ausgabe von Gmelin's Lehrbuch eine Angabe von Mendelejeff übergegangen, wonach der corrigirte Siedepunkt des Glycerins 290° sei. Diese Angabe findet sich in einer Note unter dem Texte von Mendelejeff's Aufsatz „über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten" Ann. Ch. Pharm. 114, 165, die ihres kleinen Drucks und ihrer Kürze wegen nicht allgemeine Aufmerksamkeit gefunden zu haben scheint und wörtlich lautet: „Das von mir untersuchte Glycerin siedet bei $759^{mm}.7$ Druck (corrigirt) bei 290° sehr constant; diese Temperatur ist in Dampf gemessen und nach Kopp (Ann. Ch. Pharm. 94, S. 262) corrigirt."

Der Umstand, dass im Jahre 1860, als Mendelejeff diese Notiz schrieb, das krystallisirte Glycerin noch nicht bekannt war und die freundliche Zuvorkommenheit, mit welcher Hr. Wichelhaus eine Probe des 1873 in Wien von Sarg und Co. im krystallisirten Zustande ausgestellten farblosen Glycerins aus der technologischen Universitätssammlung zur Verfügung stellte, veranlasste uns, mit derselben neue Siedepunktsbestimmungen zu unternehmen.

Zu denselben dienten zwei Thermometer, deren ersteres von Hrn. H. Geissler in Berlin eine Scala von 0° bis 340° hat. Es wurden etwa 20 Grm. Glycerin der Destillation unterworfen, während das Thermometer bis zum Scalentheil 70° vom Dampf umgeben war und in der Mitte des nicht vom Dampf umgebenen Thermometertheils die Temperatur 50° betrug. Das Glycerin ging fast vollständig über, während die Temperatur zuerst 281° betrug, bald auf 282° stieg und

Digitized by Google

zwischen 282° und 282°.5 constant blieb. Die nach den obigen Daten berechnete Correctur beträgt 7.67°. Der corrigirte Siedepunkt beträgt darnach 289°.67 bis 290°.17. Das Glycerin war farblos und geruchlos geblieben; das Destillationsgefäss enthielt nur wenige Gramm eines zähen Syrups (nach Berthelot aus Polyglycerinen bestehend), der bei weiterem Erhitzen einen acroleïnartigen Geruch entwickelte.

Das destillirte Glycerin wurde nun einer zweiten Bestimmung unterworfen. Das dafür dienende Thermometer, von Hrn. Dr. Geissler in Bonn mit Hülfe von Naphtalindampf verfertigt, hat eine Scala, die bei 85° beginnt. Es tauchte bis zum Scalentheil 220° in den Dampf ein; in der Mitte des herausragenden Theils betrug die Temperatur 60°. Das Glycerin ging fast vollständig und constant bei 288° über. Nur völlig gegen das Ende der Operation stieg die Temperatur auf 288°.5. Im Destillationsgefäss war wiederum eine geringfügige Menge von Syrup zurückgeblieben.

Die nach obigen Daten berechnete Correctur beträgt 2°.4, der corrigirte Siedepunkt demnach 290°.4.

Die beiden Bestimmungen stimmen also unter einander sowohl, wie mit der von Hrn. Mendelejeff veröffentlichten so genau überein, wie es bei hoch siedenden Substanzen nicht oft der Fall zu sein pflegt. Das Mittel aus den drei von uns angeführten Zahlen beträgt 290 08.

Der Barometerstand betrug $756^{mm}.55$.

Hierbei war die Destillation nicht etwa rasch vor sich gegangen; sie hatte in jedem Falle etwa 15 Minuten in Anspruch genommen, ohne, wie gesagt, einen mehr als geringfügigen Rückstand von Polyglycerinen zu hinterlassen.

Das übergehende Glycerin liess sich trotz seiner Reinheit bei — 12° bis — 20° innerhalb einer halben Stunde nicht wieder in den festen Zustand zurückführen.

Der feste Siedepunkt des reinen Glycerins dürfte sich dazu eignen, Thermometer für hohe Temperaturen zu verfertigen, deren Scalen vom Siedepunkte des Naphtalins beginnend aufwärts gehen.

---

467. C. Graebe: Ueber die Reduction einiger aromatischer Ketone durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

(Eingegangen am 3. December.)

Im Anschluss an frühere Versuche über die Reducirbarkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor habe ich das Verhalten einiger Ketone gegen diese Reagentien untersucht. Ich habe speciell diese Klasse von

Digitized by Google

Verbindungen für ein eingehenderes Studium ausgewählt, da sich hoffen liess, auf diesem Wege neues Material zur Entscheidung der Frage nach der Constitution der Chinone und speciell des Anthrachinons zu sammeln. Letzteres wird, wie Liebermann und ich fanden, schon bei 150° durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Anthracen verwandelt.

Sehr leicht und glatt wird durch die genannten Substanzen Benzophenon reducirt. Die Reaction lässt sich schon bei 130 bis 140° ausführen, sie war nach 6 Stunden noch nicht ganz, aber zum grössten Theil vollendet. Bei Anwendung einer Temperatur von 150° war in derselben Zeit das Benzophenon vollständig in Diphenylmethan verwandelt. Es ist hierbei von keinem Einfluss auf das Ergebniss des Versuchs, wenn die Temperatur bis 200° steigt. Der Phosphor, von dem nur eine Kleinigkeit mehr genommen wurde, als nöthig ist, um die Ausscheidung des freien Jods zu verhindern, wenn man der Rechnung die Annahme zu Grunde legt, dass er in phosphorige Säure übergehe, war fast verschwunden; doch zeigten sich einige Krystalle von Jodphosphonium. Hatte man die Röhre vollständig erkalten lassen, so war der Kohlenwasserstoff in derselben erstarrt. Durch Waschen mit Wasser von der Jodwasserstoffsäure befreit und durch Lösen in Aether von dem überschüssigen Phosphor getrennt, erstarrte er sofort nach Verdampfen des Lösungsmittels wieder und destillirte bis auf einen sehr geringen Rückstand bei einer Temperatur von 260—265°. 10 Grm. Benzophenon, welche mit 2 bis 2.2 Grm. amorphem Phosphor und 10—13 Grm. Jodwasserstoffsäure (127° Siedep.) 6 Stunden auf 160—170° erhitzt waren, lieferten 8.5 Grm. Diphenylmethan, während theoretisch sich 9.2 Grm. bilden könnten. Der Vorgang entspricht also fast quantitativ folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CO.C_6H_5 + 4HJ = C_6H_5CH_2C_6H_5 + H_2O + 4J.$$

Das Diphenylmethan stimmte in seinen Eigenschaften vollständig mit dem nach der Reaction von Zincke erhaltenen und sorgfältig gereinigten überein.

Es verhält sich demnach Benzophenon gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor genau, wie nach Staedel's Beobachtung gegen Zinkstaub.

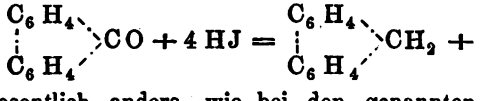
Auch von dem so erhaltenen Diphenylmethan habe ich constatirt, dass es beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Diphenylenmethan liefert. Wie bei meinen früheren Versuchen wurde das durch Einwirkung der Hitze entstandene Produkt fractionirt. Es destillirte zuerst Benzol und Toluol, dann kam immer ziemlich viel unverändertes Diphenylmethan. Der von 290—310° übergegangene Antheil, welcher zum grösseren Theil erstarrte, lieferte durch Umkrystallisiren aus Alkohol sofort Diphenylenmethan vom Schmelzpunkt 112 bis

Digitized by Google

113°. Bei dem mit Diphenylmethan aus Benzophenon angestellten Versuch, konnte ich aus den höher siedenden, schmierigen Produkten kein Anthracen isoliren, sodass dies die schon früher ausgesprochene Ansicht unterstützt, dass bei Anwendung von Diphenylmethan aus Benzylchlorid und Benzol das Anthracen hauptsächlich aus beigemengtem Benzyltoluol entstanden war. Bei Anwendung einer stark glühenden Röhre wird sich aber auch Anthracen aus dem Toluol bilden.

Zur Wiederholung meiner früheren Versuche sah ich mich durch die Angaben von Barbier veranlasst, dass Diphenylmethan beim Erhitzen zur Rothgluth nur Anthracen, geringe Mengen Phenanthren; Benzol und Toluol liefere, während der durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff, der der Hauptmenge nach sicherlich aus Diphenylmethan bestand, geringe Mengen Toluol und einen schmierigen Kohlenwasserstoff bilde.

Genau wie Benzophenon verhält sich auch das Diphenylenketon von Fittig. Bei sechsstündigem Erhitzen auf 130—140° war die Reduction zum grössten Theil erfolgt, sodass sich das so erhaltene Diphenylenmethan durch Destillation und einmalige Krystallisation sofort rein erhalten liess. Beim Erhitzen auf 150—160° war in derselben Zeit kein Keton mehr unverändert. In geringer Menge bildet sich bei dieser Reaction als Nebenprodukt ein in Aether und Alkohol unlöslicher Körper, der mit dem überschüssigen Phosphor zurückbleibt. Es lieferten jedoch 10 Grm. Diphenylenketon 7.5 Grm. Kohlenwasserstoff, der zum ganz überwiegenden Theil bei ungefähr 300° überging und fast den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Einmalige Krystallisation genügte, um ihn rein zu erhalten. Er unterschied sich in Nichts von dem nach Fittig durch Zinkstaub aus Diphenylenketon und von mir aus Diphenylmethan erhaltenen Kohlenwasserstoff. Folgende Gleichung entspricht obiger Reduction durch Jodwasserstoff:



$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO + 4\,HJ = \begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2 + H_2O + 4\,J.$$

Wesentlich anders, wie bei den genannten Ketonen verlief die Reaction beim Acetophenon. Es zeigte sich hierbei, dass es für die Natur des erhaltenen Produkts von Einfluss ist, welche Temperatur man verwendet; aber selbst bei höherer Temperatur war von dem für die Bildung von Aethylbenzol berechneten Phosphor ein sehr grosser Theil unangegriffen geblieben. Bei einer Temperatur von 130—150° entsteht als Hauptprodukt ein sauerstoffhaltiger Körper. Nach 8- bis 10stündigem Erhitzen auf diese Temperatur war nach dem Erkalten an Stelle des flüssigen Acetophenons eine krystallinisch erstarrte Substanz getreten. Zuweilen trat das Erstarren des Produkts erst nach dem Oeffnen der Röhre ein. Zur Darstellung wurden auf

Digitized by Google

20 Grm. Acetophenon 1.8 Phosphor und 10 — 15 Grm. Jodwasserstoffsäure angewendet.

Das Reactionsprodukt wurde von Jodwasserstoffsäure und Phosphor getrennt und von unverändertem Acetophenon und sehr hochsiedenden Produkten, unter denen sich Triphenylbenzol befand, durch Destillation getrennt. Die von 300 — 340° übergehende Portion lieferte ihn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol sofort rein.

Er krystallisirt in weissen Blättchen oder, bei langsamer Krystallisation, in farblosen, durchsichtigen Tafeln, schmilzt bei 70° und destillirt bei 340—345° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol ist er sehr leicht löslich, etwas weniger in kaltem Alkohol und nicht in Wasser. Die Analyse führt zur Formel $C_{16}H_{16}O$.

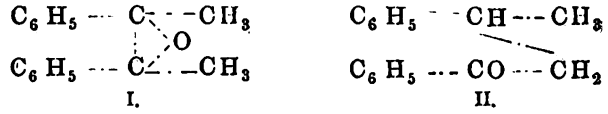
Das Acetophenon erleidet demnach unter dem Einfluss der Jodwasserstoffsäure gleichzeitig eine Condensation und Reduction.

$$2\,C_6H_5.CO.CH_3 + 2\,HJ = C_{16}H_{16}O + H_2O + J_2.$$

Der Zusammensetzung nach steht diese neue Verbindung zum Acetophenon in derselben Beziehung, wie das Pinakolin zum Aceton. Ob es auch in Bezug auf Consitution dem Pinakolin entspricht und demnach mit Berücksichtigung der neusten Untersuchung von Butlerow über diesen Körper in folgender Weise:

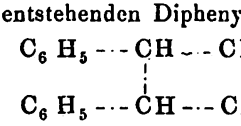
$$C_6H_5 - CO - C\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{matrix}$$

aufzufassen ist, werden die angefangenen Versuche wohl entscheiden lassen. Der Bildung aus Acetophenon würde jedoch eine von den folgenden beiden Formeln besser entprechen.



I. II.

Nach den bisherigen Versuchen scheint mir vorläufig von diesen beiden die letztere die wahrscheinlichere zu sein. Der oben beschriebene Körper geht bei weiterer Reduction durch Jodwasserstoff in einen Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{18}$, über, welcher mit dem von Berthelot, Radziszewsky und Engler und Bethge untersuchten, aus Bromäthylbenzol entstehenden Diphenyldimethyläthan,



nicht identisch ist. Diese Thatsache lässt sich besser mit der zweiten Formel, als mit der ersten in Einklang bringen.

Wenn weitere Versuche die Richtigkeit dieser Formel bestätigen, so würde die Bildung des sauerstoffhaltigen Körpers sich in sehr ein-

Digitized by Google

facher Weise durch eine Condensation zweier Moleküle von Acetophenon unter Wasseraustritt und gleichzeitiger Reduction einer Verbindung

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - C - CH_3 \\ \qquad \| \\ C_6H_5 - CO - CH \end{array},$$

welche man als Zwischenprodukt annehmen kann, erklären. Der Kohlenwasserstoff würde dann als Dibenzylmethylmethan,

$$(C_6H_5 . CH_2)_2 CH - CH_3,$$

zu betrachten sein. Derselbe entsteht auch aus Acetophenon direct, wenn man dasselbe mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 160—180° erhitzt. Er bildet sich dann als Hauptprodukt und lässt sich durch Destillation leicht rein erhalten. Sein Siedepunkt liegt ungefähr bei 300°; in einer Kältemischung war er nicht zum Erstarren zu bringen. Vermuthlich tritt bei seiner directen Bildung aus Acetophenon das sauerstoffhaltige Reductionsprodukt, welches dann durch Austausch des einen Sauerstoffatoms gegen zwei Atome Wasserstoff weiter reducirt wird, als Zwischenprodukt auf:

$$C_{16}H_{16}O + 4HJ_2 = C_{16}H_{18} + H_2O_4 + J_4.$$

Zur Darstellung wurden 10 Gr. Acetophenon, 2.5 Phosphor und 10—12 Jodwasserstoffsäure benutzt.

Im Anschluss an die mitgetheilten Resultate schien es von Interesse auch ein Keton, welches kein Methyl, aber Methylengruppen enthält, der Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor auszusetzen. Ich habe daher das Dibenzylketon, $(C_6H_5CH_2)_2CO$, in dieser Richtung untersucht. Dasselbe wurde mit Jodwasserstoffsäure und soviel Phosphor eingeschlossen, als zur Reduction bis zu Dibenzylmethan erforderlich ist. Bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° war noch viel Phosphor unangegriffen und der grösste Theil des Ketons unverändert. Als darauf bis auf 180° erhitzt wurde, war der Phosphor vollständig verschwunden. Es hatte sich ein dickflüssiges Produkt gebildet, welches nur zu etwa einem Drittel aus einem Kohlenwasserstoff, zu zwei Drittel aus einer phosphorhaltigen Säure bestand. Auf Natronzusatz erstarrte meist die ganze Masse zu einem Krystallbrei, dem durch Extraction mit Aether der Kohlenwasserstoff entzogen wurde. Letzterer ging zum grössten Theil zwischen 290 bis 300° über und wurde in einer Kältemischung nicht fest. Die Analyse gab Zahlen, welche genau der Formel $C_{15}H_{16}$ entsprechen. Es ist nach der Zusammensetzung und Bildung wohl kaum zweifelhaft, dass derselbe als das bisher noch nicht bekannte Dibenzylmethan, $CH_2(CH_2 . C_6H_5)_2$, aufzufassen ist. Man kann ihn auch als Diphenylpropan bezeichnen; doch ist der erstere Name wohl geeigneter, da er jede Verwechselung mit den anderen Diphenylpropanen, von denen ja vier denkbar sind, ausschliesst.

Ich beabsichtige auch diesen Kohlenwasserstoff etwas genauer zu

Digitized by Google

studiren. In Bezug auf Reduction verhält sich das Dibenzylketon demnach wie das Benzophenon, und es unterstützt dies die oben in Betreff des Acetophenons geäusserte Anschauung, dass vermuthlich eine der Methylgruppen bei der Condensation mit in Betracht kommt.

Auffallend ist bei dem Dibenzylketon die reichliche Bildung einer phosphorhaltigen Säure.

Dieselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in dicken und grossen Nadeln, schmilzt bei 142°. Ihre Analyse führt zur Formel $C_{15}H_{17}PO_3$. Sie könnte hiernach zum Dibenzylmethan in derselben Beziehung stehen, wie die Phenylphosphorsäure von Michaelis zum Benzol. Ich habe, um dies zu prüfen, dieselbe mit Natronkalk erhitzt. Es trat aber verhältnissmässig wenig eines bei 300° siedenden Kohlenwasserstoffes auf, zum grössten Theil war Toluol entstanden, dem vielleicht etwas Aethylbenzol beigemengt war. Es ist desshalb wohl wahrscheinlicher, dass das Phosphoratom direkt oder durch Sauerstoff mit demselben Kohlenstoffatom zusammenhängt, welches im Keton mit Sauerstoff verbunden ist.

Nach der Analyse des Bariumsalzes ist die Säure zweibasisch.

Da bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor mehr wie die Hälfte des Ketons in die phosphorhaltige Säure verwandelt wurde, so versuchte ich, dasselbe ohne Phosphor in Dibenzylmethan überzuführen. Nach 12—14 stündigem Erhitzen mit der 5—6 fachen Menge Jodwasserstoffsäure auf 180° war der Inhalt der Röhre zwar stark braun gefärbt, aber die Jodausscheidung in keiner Weise eine solche, wie sie bei einer Reduction in der erwarteten Weise hätte auftreten müssen. Es zeigte sich auch beim Fractioniren der von Jod und Jodwasserstoffsäure getrennten organischen Substanz, dass Dibenzylmethan keinenfalls in erheblicher Menge entstanden war; der grösste Theil des Dibenzylketons war in eine hochsiedende, schmierige Masse verwandelt.

Auch bei der Reduction durch Ueberleiten des Dibenzylketons über erhitzten Zinkstaub wurde kein Dibenzylmethan erhalten. Als Hauptprodukt trat Toluol und ausserdem in geringer Menge ein über 300° siedender fester Kohlenwasserstoff auf.

Digitized by Google

468. C. Graebe: Ueber die Siedepunktsdifferenz zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen.

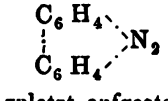
(Eingegangen am 3. December.)

Gelegentlich der vorhergehenden Untersuchung hatte ich den Siedepunkt des Diphenylenketons und des Diphenylenmethans bestimmt. Es hat mir dies von Neuem Material zum Vergleich der Siedepunkte von solchen Verbindungen geliefert, von denen in der einen Reihe zwei Phenylgruppen durch andere Elemente oder Gruppen verbunden sind, während die zweite sich von der ersten dadurch unterscheidet, dass sie zwei Atome Wasserstoff weniger und die Phenylgruppen in directer Verbindung enthält.

Ein Blick auf folgende Zusammenstellung wird zeigen, dass hier eine Regelmässigkeit nicht zu verkennen ist. (Siehe die umstehende Tabelle.)

Der Unterschied in den Siedepunkten würde hiernach ungefähr 40 oder 41° betragen. Bei der Schwierigkeit, Siedepunkte über 300° genau zu bestimmen, besonders wenn nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung stehen, wird es überraschen, dass die Differenzen nicht grösser sind. Nur in Bezug auf das Phenanthren zeigt sich eine erhebliche Differenz.

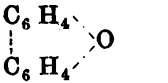
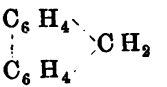
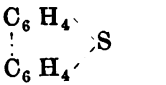
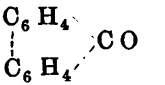
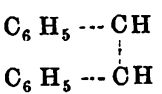
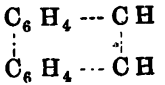
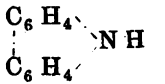
Diese Regelmässigkeit wird sich in einzelnen Fällen zu Gunsten einer bestimmten Formel oder zur Vorausbestimmung des ungefähren Siedepunktes benutzen lassen. So ist z. B. zu erwarten, dass das Azophenylen von Rasenack, wenn demselben die Formel



zukommt, welche Claus zuletzt aufgestellt hat, und die mir auch am wahrscheinlichsten ist, ungefähr bei 333 — 334° siede.

Königsberg i. Pr., Universitätslaboratorium.

Digitized by Google

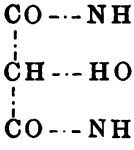
		Siedepunkt.			Siedepunkt.	Differenz.
Phenyläther	$(C_6H_5)_2O$	246°	Diphenylenoxyd		287 — 288°	41 — 42
Diphenylmethan	$(C_6H_5)_2CH_2$	261 — 262°	Diphenylenmethan		300 — 304°	39 — 42
Schwefelphenyl	$(C_6H_5)_2S$	292.5°	Diphenylensulfid		332 — 333°	39.5 — 40.5
Benzophenon	$(C_6H_5)_2CO$	295°	Diphenylenketon		336 — 338°	41 — 43°
Stilben		306 — 307°	Phenanthren		340°	33 — 34°
Diphenylamin	$(C_6H_5)_2NH$	310°	Carbazol		354°	44°

Digitized by Google

469. E. Mulder: Zur Kenntniss des Cyanamids.

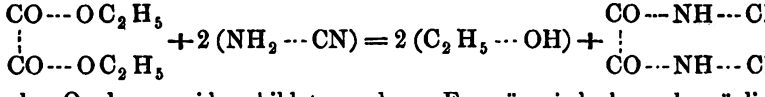
(Eingegangen am 4. November.)

Cyanamid und Oxaläther. Nach Kolbe ist Harnsäure



, d. h. Tartroncyanamid.

Ganz abgesehen davon, in wie weit diese Structurformel mit den bekannten Reactionen der Säure übereinstimmt, ist es jedenfalls von Wichtigkeit, ihre Isomeren kennen zu lernen. Da Tartronsäure nicht so leicht zu erlangen ist, so wurde zunächst von der Oxalsäure ausgegangen und die Einwirkung von Oxaläther auf Cyanamid studirt, um zu sehen, ob diese Körper Oxalcyanamid bilden können. Nehmen wir der Einfachheit halber für Cyanamid die Strukturformel $NH_2 \cdots CN$ an (und nicht die Formel $NH{=}C{=}NH$, welche die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat), so könnte die Reaction folgendermaassen verlaufen:



also Oxalcyanamid gebildet werden. Es wäre jedoch auch möglich, dass das Cyanamid sich polymerisirt und Oxalmelamid entsteht, oder dass die Reaction ganz anders verläuft. Der Oxaläther wurde nach der ausgezeichneten Methode von Frankland und Duppa[1]) bereitet und wiederholt fractionirt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Cyanamid in Oxaläther wenig löslich, leicht beim Erwärmen im Wasserbade, ohne dass eine Einwirkung stattfindet. Ebensowenig ist dies der Fall, wenn Oxaläther mit Cyanamid und etwas Wasser erhitzt wird. Die Lösung von Cyanamid in Oxaläther (ohne Wasser) wurde nun in einem offenen Rohre im Oelbade zunächst auf 100—110° erhitzt, bei welcher Temperatur eine sehr langsame Einwirkung bemerklich wird; dieselbe wird schneller bei 110—120° und war ein wenig über 130° so stürmisch, dass ein Theil der Masse aus dem Rohre, in welchem die Reaction vor sich ging, herausgeschleudert wurde. Nach dem Waschen des Produktes mit Alkohol blieb ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, während das Filtrat mit Silbernitrat und Ammoniak die Cyanamid-Reaction gab; dasselbe Resultat erhält man beim Erhitzen des Cyanamids mit Oxaläther über 130°. Bei den Darstellungen zur Analyse wurde das Erhitzen auf 110—120° im offenen Rohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte vorgenommen. Das

[1]) Zeitschr. f. Ch. IX, 490.

Digitized by Google

Produkt besitzt dieselben Eigenschaften, ganz gleich, ob Cyanamid oder Oxaläther im Ueberschuss vorhanden ist. Da der gebildete Körper sehr voluminös ist, wurde ein Ueberschuss von Oxaläther genommen, wohl als Maximum 4 Gr. Oxaläther auf 4 Gr. Cyanamid, wodurch sich die Ausbeute an jenem Produkt steigern lässt, wenn man während vieler Tage auf 110—120° erhitzt. Die Masse wurde dann mit Alkohol gewaschen, und das Filtrat, in einer Retorte auf 110—120° erhitzt, lieferte eine zweite Ausbeute. Die Analyse ergab:

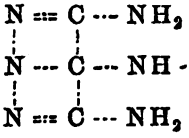
	I.	II.	III.
C	31.2	31.5	—
H	4.0	3.9	—
N	—	—	54.9.

Der schwach gelb gefärbte Körper kann ohne Zersetzung bis auf 150° erhitzt werden. Beim Erhitzen mit Oxaläther auf 185° liess sich keine Veränderung in den Eigenschaften wahrnehmen. Nach Auflösung in Pottasche gab Salpetersäure einen farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich in mehr Salpetersäure wieder löste. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure, sogar bei längerem Erhitzen mit Wasser, worin er unlöslich ist. Bei Glühhitze schmilzt er nicht, und es entsteht ein braun gefärbtes Produkt, das nur schwer verbrennt.

Aus den angegebenen Zahlen folgt, dass die Verbindung kein Oxalcyanamid ist (verlangt: 34.7 C, 1.4 H, 40.5 N). Es könnte ferner Monoxalyldimelamid entstanden sein:

$$(6\,NH_2\,CN + COC_2H_5O.COC_2H_5O - 2\,C_2H_6O);$$

damit stimmt jedoch der Wasserstoffgehalt nicht überein (verlangt: 31.3 C, 3.2 H, 54.9 N). Bei Zerlegung des gelben Körpers mit Natronlauge wurde auch keine Oxalsäure nachgewiesen. Die Zahlen stimmen für die Formel $C_4H_6N_3O = 3\,(NH_2\,.\,CN) + CO$ (verlangt: 31.1 C, 3.8 H, 54.5 N), welche die des Monoformmelamids ist:



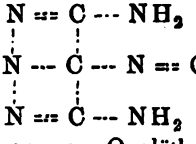
Diese Verbindung könnte in folgender Weise entstehen:

$$3\,(NH_2.CN) + COC_2H_5O.COC_2H_5O = \begin{cases} CN.NH_2 \\ CN.NH.COH \\ CN.NH_2 \end{cases} + CO.2C_2H_5O.$$

Weil die Einwirkung bei einer Temperatur, weit unter der, bei welcher Cynamid sich polymerisirt (nahezu bei 150°), stattfindet, so folgt daraus, dass bei der Reaction zwischen Cyanamid und Oxaläther die Einwirkung mit der Polymerisation zusammenfällt. Da mit einem grossen Ueberschuss von Oxaläther und verhältnissmässig wenig

Digitized by Google

Cyanamid gearbeitet werden musste und beim Erhitzen während mehrerer Tage ziemlich viel Oxaläther in die Vorlage mit überging, so war es nicht wohl ausführbar, die Bildung von Kohlensäureäthyläther nachzuweisen. Bei trockener Destillation (wobei, wie gesagt, ein braun gefärbter, amorpher Körper zurückbleibt) entstehen keine gefärbten Zersetzungsprodukte, und es wurde nur die Bildung von etwas Wasser, Ammoniak und Cyanwasserstoffsäure (in Wasser aufgefangen) wahrgenommen. In Anbetracht der schwach gelben Farbe und anderer Eigenschaften ist es vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass das Formmelamid eine geringe Umlagerung erleidet, und dass die Structur der Verbindung beispielsweise ist:



Dass beim Erhitzen von Oxaläther und Cyanamid kein Oxalcyanamid gebildet wird, hat insoweit nichts Befremdendes, als im Cyanamid der Wasserstoff sehr stark gebunden ist. So wirkt Brom auf Cyanamid nicht ein, selbst nicht beim Erwärmen im offenen Rohre (und ebensowenig Schwefelkohlenstoff). Bringt man jedoch Natrium in geschmolzenes Cyanamid, so tritt Gasentwickelung ein, welche anfangs langsam, bald stürmisch vor sich geht, während dann die Masse unter Lichtentwicklung fest wird; das Cyanamid wird hierbei zersetzt.

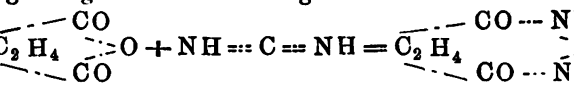
Einwirkung von Cyanamid auf andere Körper. Schon früher[1]) berichtete ich über das Produkt der Einwirkung von Alloxantin auf Cyanamid, die Isoharnsäure. Jetzt theile ich das allgemeine Resultat der näheren Untersuchung mit, nämlich, dass dieser Körper leichter wie Harnsäure oxydirt wird, durch Jod mit Wasser sowohl, als auch nach Auflösung in Kalilauge beim Zutritt kohlensäurefreier Luft (Uroxansäure wird dabei nicht gebildet). Die Lösung giebt nach einiger Zeit mit dem Nessler'schen Reagens einen fast farblosen Niederschlag. Uramil giebt unter gleichen Umständen eine starke Reaction auf Ammoniak. Cyanamid liefert mit dem Nessler'schen Reagens ebenfalls einen fast farblosen Niederschlag.

Anschliessend an die Einwirkung von Cyanamid auf Alloxantin wurde unter Anderem auch die derjenigen Körper studirt, in welche Cyanamid übergehen kann, nämlich des Harnstoffs, Dicyandiamids und Melamins. Harnstoff reagirt nicht auf Alloxantin, ebensowenig Dicyandiamid; Melamin dagegen wirkt ein, jedoch nicht unter Bildung von Isoharnsäure. Hydurilsäure vermag das Alloxantin nicht zu zersetzen.

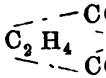
[1]) Diese Ber. VI, 1283.

Digitized by Google

Bei Einwirkung von Cyanamid auf Bernsteinsäureanhydrid könnte die folgende geschlossene Kette gebildet werden:



Wird Bernsteinsäureanhydrid mit Cyanamid erhitzt, so schmelzen beide Körper leicht zusammen; aber oft tritt schon unter 100° plötzlich eine heftige Reaction ein, und die Masse verkohlt. Mit etwas Aether im zugeschmolzenen Rohre auf ungefähr 70° erhitzt, entstand ein gelbes, amorphes Produkt (in warmem Wasser löslich); auch hier scheint also die Einwirkung eine tief eingreifende zu sein.

Es würde jedoch von Bedeutung sein, dieselbe Reaction mit der Verbindung  vorzunehmen.

Die Eigenschaft des Cyanamids, den Wasserstoff stark zu binden, macht es unmöglich, Cyanamido- und Cyanamidverbindungen aus Brom- oder Chlorsubstitutionsprodukten und Cyanamid oder Amido- und Amidverbindungen und Bromcyan zu erhalten. So giebt Monobromessigsäure und Cyanamid keine Cyanamidoessigsäure. Auch bei Einwirkung von Bromcyan auf Amidoessigsäure (oder Oxamid) entsteht keine Cyanamidoessigsäure (Oxalcyanamid).

---

470. E. Mulder und J. A. Roorda Smit: Zur Kenntniss des Cyanamids. Methoden zur Entschwefelung.

(Eingegangen am 4. November.)

An einem früheren Orte wurden einige Argumente für die Structurformel des sogenannten Cyanamids angeführt, welchem nach derselben der Name Carbodiimid zukommt[1]). Auch mit Rücksicht auf die Structur dieses Körpers erschien es von grosser Wichtigkeit, sein Verhalten den Säuren gegenüber kennen zu lernen. Das Carbodiimid wurde durch Einwirkung von Bromcyan auf Ammoniak in wasserfreiem Aether gewonnen, sodann aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Durch eine Lösung dieses Carbodiimids in wasserfreiem Aether wurde nun Salzsäuregas geleitet, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag absetzte. In wässriger Lösung giebt diese Verbindung mit Silbernitrat Chlorsilber und nach Zusatz von Ammoniak gelbes Silbercarbodiimid. Die Analyse führt zu der Formel:

[1]) Diese Ber. VI, S. 655.

Digitized by Google

$CN_2H_2 . 2HCl$.

Mit Platinchlorid liess sich kein Doppelsalz erhalten. Beim Erhitzen über 100° entwickelt sich Chlorwasserstoff, und es findet eine Umlagerung statt, wahrscheinlich in Melamin. Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade bleibt Dicyandiamid zurück.

Wäre das sogenannte Cyanamid wirklich $NH_2 - - CN$, so liesse sich die Verbindung $CN_2H_2 . 2HCl$ mit seiner Structurformel schwer in Einklang bringen. Nimmt man die wahrscheinlichere Formel $C\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}$ an, so könnte die genannte Verbindung $C\begin{smallmatrix}NH_2Cl\\NH_2Cl\end{smallmatrix}$ constituirt sein (Stickstoff als fünfwerthig vorausgesetzt). Harnstoff jedoch, dessen Anhydrid Carbodiimid ist, liefert kein Produkt von der Formel $OC\begin{smallmatrix}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{smallmatrix}$; es ist also nicht unwahrscheinlich, dass die Salzsäureverbindung Chlorharnstoff $Cl_2C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH_2\end{smallmatrix}$ ist. Schwefelharnstoff vereinigt sich nicht mit Salzsäure (Reynolds), und ein Chlorharnstoff würde es natürlich noch viel weniger thun. Allerdings kann man den Beweis dafür, dass das Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf Carbodiimid Chlorharnstoff ist, nicht liefern; soviel jedoch ist wahrscheinlich, dass Chlorharnstoff, falls er bestehen könnte, sehr wenig stabil sein würde und weniger stabil, als Schwefelharnstoff, während gewöhnlicher Harnstoff von grösserer Beständigkeit und Wasserstoffharnstoff (Methylendiamin) vielleicht von der grössten ist.

Nach Baumann[1]) wird Carbodiimid in ätherischer Lösung durch Schwefelwasserstoff allmälig in Schwefelharnstoff übergeführt. Früher wurde mitgetheilt (l. c.), dass Silbercarbodiimid in Aether durch Schwefelwasserstoff zersetzt und Carbodiimid regenerirt wurde. Hernach wurde derselbe Versuch auch mit Kupfercarbodiimid und zweimal mit (aus Aether umkrystallisirtem) Carbodiimid angestellt; aber, selbst wenn das Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff (der Aether war mit Natrium getrocknet) viele Stunden fortgesetzt wurde, ward kein Schwefelharnstoff erhalten. Nach Verdunstung des Aethers und Aufnahme des Rückstandes mit Wasser gab Silbernitrat (und Ammoniak) nur den gelben Niederschlag, und von Schwefelsilber war durchaus Nichts zu bemerken. Indess glauben wir, die zur Bildung des Schwefelharnstoffs erforderlichen Verhältnisse nicht getroffen zu haben; vielleicht müssen, wie es bei der Wasseraufnahme durch Carbodiimid der Fall ist, auch bei der Einwirkung von Schwefelwasser-

[1]) Diese Ber. VI, S. 1875.

Digitized by Google

stoff gewisse Einflüsse vorhanden sein, um die Addition zuwege zu bringen.

Bekanntlich lässt sich Schwefelharnstoff durch Quecksilberoxyd leicht entschwefeln[1]), und ist dieses mit vielen von ihm sich ableitenden Körpern, z. B. mit Schwefelhydantoïn, nicht der Fall[2]). Es wäre daher von einer gewissen Wichtigkeit, für den Schwefelharnstoff Entschwefelungsmethoden zu versuchen, von welchen einige vielleicht auch für Schwefelhydantoïn und andere Körper Verwendung finden könnten. Was die Entschwefelung des Schwefelharnstoffs mit Quecksilberoxyd betrifft, so kann man diese Methode ein wenig modificiren. Versetzt man Schwefelharnstoff mit Sublimat

$$(HgCl_2 \text{ auf } NH_2 . CS . NH_2),$$

so scheidet sich eine Verbindung dieser Körper aus, und macht man nun die Flüssigkeit mit Kalilauge allmälig alkalisch, so bleibt die erwähnte Verbindung anfangs fast farblos, um erst nach einiger Zeit schwarz zu werden. Das Filtrat giebt mit Silbernitrat und Ammoniak die bekannte Reaction auf Carbodiimid, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$NH_2 . CS . NH_2 + HgCl_2 + 2KHO = NH . C . NH + HgS + 2ClK + 2H_2O.$$

Anstatt KHO kann auch K_2CO_3 verwendet werden.

Beim Kochen einer Lösung von Schwefelharnstoff mit basisch essigsaurem Blei wird Schwefelblei gebildet; es findet also Entschwefelung statt.

Bleisuperoxyd liefert mit gelöstem Schwefelharnstoff (dem ein wenig Essigsäure zugesetzt war) unter Ausscheidung von Schwefel Carbodiimid. Schwefelharnstoff verhält sich also dem Bleisuperoxyd gegenüber, wie eine Verbindung von Carbodiimid mit Schwefelwasserstoff:

$$NH_2 . CS . NH_2 + O = S + H_2O + NH . C . NH.$$

Fügt man Kaliumpermanganat in Krystallen zu gelöstem Sulfoharnstoff (mit Schwefelsäure versetzt), so wird ebenfalls Schwefel abgeschieden. Befremdend war, dass Schwefelharnstoff in saurer Lösung bei Zerlegung mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung auf 2 Moleküle ungefähr 3 O verbrauchte (statt 2 O oder viel mehr, zur Oxydation des Schwefels). Rhodanwasserstoffsaures Ammoniak verbraucht viel mehr als 3 O auf 1 Mol. (die Endreaction ist schwer zu bestimmen), wobei viel Cyanwasserstoffsäure entsteht. Bei Oxydation des Schwefelharnstoffs wird also der Wasserstoff, bei der des rhodanwasserstoffsauren Ammoniaks der Schwefel sofort oxydirt:

---

[1]) Baumann: Diese Ber. VI, 1376. Volhard: ibid. VII, 100, 574; Ann. Ch. Ph. 166, 383; Z. f. Ch. N. F. 9, 24.

[2]) Maly: Ann. Ch. Ph. 168, 188. Volhard: l. c.

Digitized by Google

$$CNSH . NH_3 + 3O + H_2O = CNH + NH_3 + SO_4H_2.$$

Sehr schön ist die Reaction von Unterchlorigsäure (bereitet aus Chlor und Quecksilberoxyd) auf eine Lösung von Schwefelharnstoff. Jede Gasblase macht, dass ein wenig Schwefel frei wird, der jedoch bald durch Oxydation verschwindet. Die Lösung bleibt farblos, so lange noch Schwefelharnstoff vorhanden ist (mit Silbernitrat und Ammoniak durch Bildung von Schwefelsilber leicht zu erkennen). Nach Zerlegung des Schwefelharnstoffs lässt sich durch Silbernitrat und Ammoniak ohne Schwierigkeit Carbodiimid nachweisen, das nach der folgenden Gleichung gebildet ist:

$$NH_2 . CS . NH_2 + ClHO = S + H_2O + HCl + NH . C . NH.$$

Ist der Schwefelharnstoff zersetzt, so tritt Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit färbt sich. Wir überzeugten uns durch Einleiten von Unterchlorigsäure in eine Lösung von Carbodiimid, dass dieser Körper die erwähnte Eigenschaft besitzt.

Wurde ein galvanischer Strom durch eine mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Schwefelharnstofflösung geleitet, so entstand kein Carbodiimid, sondern Cyanwasserstoffsäure und Ammoniak, unter Färbung der Flüssigkeit. Diese Färbung muss man nothwendiger Weise der Bildung von Hydrazulmoxin (Azulmsäure) und analogen Produkten zuschreiben. Wird Chlor durch eine Lösung von cyanwasserstoffsaurem Ammoniak geleitet, so entstehen diese Körper ebenfalls in reichlicher Menge, und scheint diese Reaction eine gute Bereitungsmethode an die Hand zu geben.

Leitete man einen galvanischen Strom durch eine Carbodiimidlösung, so entstand ebenfalls Cyanwasserstoff und färbte sich die Flüssigkeit. Das Entstehen dieser Säure aus Schwefelharnstoff ist also wohl durch eine secundäre Reaction zu erklären.

Der Eine von uns fand, dass eine wässrige Lösung von Schwefelharnstoff, nach Zusatz von Brom in geringem Ueberschusse, mit Cuprisulfat und etwas Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Kupfercarbodiimid giebt, eine ausgezeichnete Reaction für einen Vorlesungsversuch, um die Ueberführung von Schwefelharnstoff in Carbodiimid zu zeigen (siehe Claus über Schwefelharnstoff und Brom: Diese Ber. VII, S. 236).

Eine wässrige (salzsaure) Lösung von Schwefelhydantoïn bildet mit Brom eine gut krystallisirende Verbindung, welche in Wasser unlöslich ist und sich beim Erhitzen damit zersetzt. Ueber diesen Körper wird näher Bericht erstattet werden. (M.)

Digitized by Google

471. Adolf Baeyer: Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin.

(Eingegangen am 3. December.)

Die Entdeckung einer grösseren Anzahl aromatischer Nitrosoverbindungen (es werden augenblicklich in dem hiesigen Laboratorium Nitrosodimethylanilin, Nitrosophenol, Nitrosonaphtol und Nitrosoresorcin untersucht) hat die Existenz der einfachsten Glieder dieser Gruppe, des Nitrosobenzols und des Nitrosonaphtalins, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Obgleich es mir nun beim ersten Anlaufe nicht gelungen ist, das Nitrosobenzol zu isoliren und das Nitrosonaphtalin im Zustande vollständiger Reinheit darzustellen, habe ich mich doch zu einer vorläufigen Mittheilung der unfertigen Untersuchung entschlossen, weil ich glaube, dass schon die Nachricht von der Existenz dieser Verbindungen für Viele von Interesse sein wird.

Das Nitrosobenzol kann nicht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzol dargestellt werden, weil diese Körper nicht auf einander reagiren; auch die Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure ist ohne Nutzen, weil sich dabei Sulfosäuren bilden. Man hat daher schon mehrfach zu den Chlor- und Bromverbindungen des Stickoxyds seine Zuflucht genommen, jedoch ohne ein besseres Resultat zu erzielen.

Das Gelingen dieses Versuchs setzt voraus, dass das Nitrosobenzol weder von Brom, noch von Bromwasserstoff angegriffen wird, eine Annahme, die mir nach den sonstigen Erfahrungen auf dem Gebiete der Nitrosokörper ziemlich unwahrscheinlich erschien. In der That konnte ich durch Einwirkenlassen von NOBr auf Benzol ebensowenig, wie frühere Forscher Nitrosobenzol darstellen, machte dabei aber eine Beobachtung, die auf den richtigen Weg geführt hat. NOBr wirkt auf Benzol nur sehr langsam ein, in der Wärme schneller, unter Bildung von Brombenzol, ebenso im Sonnenlicht, wobei eine starke NO-Entwicklung, vermuthlich auf Dissociation beruhend, stattfindet; operirt man aber in der Kälte und nimmt von Zeit zu Zeit eine Probe, so tritt ein Punkt ein, wo nach dem Verdunsten des Broms ein starker, senfölartiger Geruch auftritt, der nach einiger Zeit wieder verschwindet, um dem des Brombenzols Platz zu machen. In Folge dieser Beobachtung wurden Bedingungen gewählt, unter denen weder Br noch BrH auftreten können.

Nitrosobenzol.

Bringt man eine Lösung von NOBr in Benzol in eine Lösung von Quecksilberphenyl in Benzol, im Verhältniss von je einem Molekül, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von farblosen Krystallen — wahrscheinlich Quecksilberphenylbromür — grün und nimmt den oben erwähnten senfölartigen Geruch an. Die abfiltrirte

Digitized by Google

Lösung gab nach dem Ueberdestilliren mit Wasserdampf eine schön grüne Flüssigkeit von scharfem Geruch, aus der die grüne Substanz aber nicht isolirt werden konnte, weil ein Theil mit dem Benzol überdestillirt, während der Rest sich zu zersetzen scheint.

Die grüne Flüssigkeit zeigte nun folgende Reactionen.

Mit Zinn und Salzsäure bildet sich Anilin. Mit essigsaurem Anilin kurze Zeit gelinde erwärmt, tritt rothgelbe Färbung ein, und man erhält verhältnissmässig beträchtliche Mengen von Azobenzol. Verdünnte Alkalien zerstören die grüne Farbe und den Geruch nicht, concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper unter gelbrother, concentrirte Schwefelsäure unter intensiv rothvioletter Färbung. Aus der Bildung des Anilins und des Azobenzols, welche folgenden Gleichungen entspricht:

$$C_5H_5(NO) + 2H_2 = C_6H_5(NH_2) + H_2O$$

$$C_6H_5(NO) + (NH_2)C_6H_5 = C_6H_5NNC_6H_5 + H_2O,$$

geht allein schon mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in der grünen Flüssigkeit Nitrosobenzol enthalten ist, welches nach folgender Gleichung entstanden sein kann:

$$Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = Hg(C_6H_5)Br + C_6H_5(NO).$$

Dass das als Lösungsmittel dienende Benzol hierbei keine Rolle gespielt hat, wurde dadurch constatirt, dass die beschriebenen Vorgänge ebenso bei Anwendung von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff stattfinden. Auch das Brom ist unwesentlich, wie daraus hervorgeht, dass NOCl auf Quecksilberphenyl genau ebenso einwirkt. Zu diesem Versuche eignet sich die Verbindung $SnCl_4 + 2NOCl$ vorzüglich, welche sich bekanntlich mit der grössten Leichtigkeit durch Ueberleiten der Dämpfe von Königswasser über Zinnchlorid in grossen, gelben Krystallen darstellen lässt. Dieser Körper löst sich ohne Zersetzung in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln, allerdings nur in geringer Menge. Um damit Nitrosobenzol darzustellen, giebt man eine Auflösung desselben zu einer Lösung von Quecksilberphenyl, bis ein weiterer Zusatz die entstandene grüne Farbe in Braun umändert. Die Wirkung ist glatter, als die des NOBr; indessen geht dabei ein Theil des Quecksilberphenyls verloren, da das in der Verbindung enthaltene Zinnchlorid ebenfalls auf diesen Körper einwirkt.

Nitrosonaphtalin.

Zur Darstellung des Nitrosonaphtalins wurde Quecksilbernaphtyl in 50 Theilen Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit einem bei -20^0 mit NO gesättigten Gemisch von Brom mit Schwefelkohlenstoff versetzt, und zwar in einem folgender Gleichung entsprechenden Verhältniss:

$$Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = HgC_{10}H_7Br + C_{10}H_7(NO).$$

Digitized by Google

Die braune Farbe des N O Br geht dabei sogleich in eine bräunlich-grüne über, und nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine grosse Menge von Krystallen — vermuthlich $C_{10} H_7 Hg Br$ — ab. Die Mutterlauge liefert nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs gelbe, schnell rothbraun werdende Warzen, die von einem wahrscheinlich aus $C_{10} H_7 Br$ bestehenden Oele abgepresst, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so erhaltenen braunen, zu Warzen vereinigten Krystalle enthalten noch eine beträchtliche Menge von Quecksilberverbindungen und wurden, um sie davon zu befreien, in sehr wenig heissem Benzol gelöst und die Lösung mit Ligroïn versetzt, bis Nichts mehr gefällt wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Verdunsten gelbe, an der Luft sich sehr schnell roth färbende Warzen, die kein Quecksilber enthielten. Die Analyse ergab folgende Zahlen: C 78.3 pCt., berechnet 76.4; H 5.7 pCt., berechnet 4.5; N 8.18 pCt., berechnet 8.9, welche, wie man sieht, auf eine Verunreinigung mit einem wasserstoffreichen Kohlenwasserstoff, vielleicht mit festgehaltenem Ligroïn, deuten, indessen, zusammengehalten mit den Eigenschaften, keinen Zweifel aufkommen lassen, dass der Körper Nitrosonaphtalin ist. Die Substanz schmilzt bei 84°, zersetzt sich bei etwa 134° unter starker Gasentwicklung und verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines scharfen Geruches, der dem des Nitrosobenzols täuchend ähnlich ist und auch an den Geruch des sich mit Wasserdämpfen verflüchtigenden Nitrosodimethylanilins erinnert. Mit Anilin verbindet sich das Nitrosonaphtalin sofort zu einer rothen Substanz, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit kirschrother Farbe, von Alkalien und Säuren wird es beim Erwärmen zersetzt, in Phenol gelöst, giebt es auf Zusatz von Schwefelsäure eine blaue Färbung, kurz lauter Erscheinungen, welche auf ein Nitrosoderivat deuten. Ich bin mit der weiteren Verfolgung des Gegenstandes beschäftigt und hoffe, bald genauere Angaben über diese merkwürdigen Körper machen zu können.

Strassburg, den 1. December 1874.

Correspondenzen.

472. H. Schiff aus Florenz, den 21. November 1874.

Das sogenannte Rousseau'sche Aräometer mit oberständigem Napf wird gewöhnlich nur zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten angewandt. Zu diesem Zwecke wird der Napf bis zur Marke mit 1 oder 2 CC. Wasser beladen, und die hierdurch bewirkte Einsenkung dient als Basis für die Graduirung des Instruments.

Digitized by Google

Aug. Piccini hat nun (*Rivista scientifico-industriale*) ein Napfaräometer mit arbiträrer Scala beschrieben, welches erlaubt, die Dichte von sowohl flüssigen, als festen Körpern zu bestimmen, und dies ganz unabhängig von jeglicher Volum- oder Gewichtsbestimmung und von der Natur der Einsenkungsflüssigkeit. Wird das mit Millimeterscala versehene Instrument in einer beliebigen Flüssigkeit schwimmend erhalten, in den Napf eine beliebige Menge irgend welcher Flüssigkeit gefüllt und nun der Körper, dessen Dichte bestimmt werden soll, an einem Coconfaden inmitten der im Napf befindlichen Flüssigkeit schwebend erhalten, so wird hierdurch eine Einsenkung bewirkt, welche, in Millimetern ausgedrückt, dem relativen Wasserwerth des eingesenkten Körpers entspricht. Durchschneidet man nun den Coconfaden, so wirkt jetzt der Körper mit dem ganzen Gewicht auf das Instrument und bewirkt eine diesem Gewichte entsprechende grössere Einsenkung. Letztere Grösse durch die erstere dividirt, giebt das specifische Gewicht des eingesenkten Körpers. Relativ grössere Einsenkung und daher grössere Genauigkeit wird erzielt, wenn man das Aräometer in einer Flüssigkeit schwimmen lässt, welche specifisch leichter ist, als die im Napf befindliche. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten werden zwei verschiedene Flüssigkeiten so in den Napf gefüllt, dass das Instrument beide Male gleich tief eingesenkt ist. Bestimmt man nun in beiden Fällen die durch denselben Senkkörper bewirkte Einsenkung, so verhalten sich beide Werthe, wie die Dichten der in den Napf eingefüllten Flüssigkeiten. Piccini bespricht noch andere Anwendungen dieser Methode, ihre Fehlerquellen und die etwa anzubringenden Correctionen [1]).

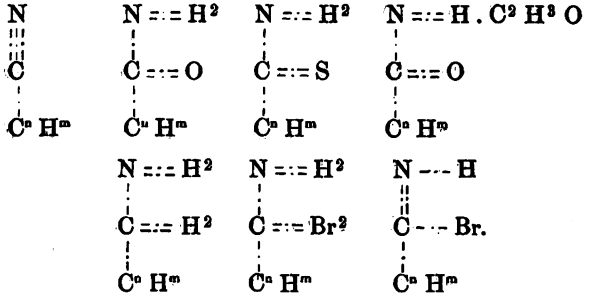
F. Selmi hat die in verschiedenen früheren Correspondenzen erwähnten toxikologisch-chemischen Untersuchungen, durch mannigfache neuere Beobachtungen erweitert, zu einem „*Nuovo processo generale per la ricerca delle sostanze venefiche. Bologna* 1875“ ausgearbeitet und in einer besonderen Schrift herausgegeben. In fast allen Fällen bestrebt er sich, mit derselben kleinen Menge abgeschiedener verdächtiger Substanz möglichst viele charakteristische Reactionen auszuführen. Selmi hat die von ihm gelegentlich der Abscheidung der Alkaloïde

[1]) Die einfachste und bequemste Vorrichtung, um Dichten von Flüssigkeiten mit geringen Substanzmengen und ohne wesentlichen Verlust zu bestimmen, besteht in einer genau gearbeiteten, geringhaltigen Pipette. Die beste Form ist diejenige eines Hohlkörpers, an welchen man jederseits eine 10—12 cm. lange, 1—2 mm. weite Röhre löthet. Als Halter beim Wägen und zum Schutz gegen Verdampfung ist die Pipette mittelst Korks in einen leichten Reagenzcylinder mit Fuss eingepasst. Das ganze System wird vor und nach der Aufsaugung der Flüssigkeit gewogen. Seit mehreren Jahren besitze ich eine solche Pipette, welche mir erlaubt, mit 2 CC. die Dichte auf drei Decimalen genau zu bestimmen. Solche Pipetten muss man sich natürlich selbst anfertigen. Unter 25 bis 30 käuflichen Pipetten, welche ich prüfte, habe ich auch nicht eine gefunden, welche die so weitgehende Genauigkeit auch nur annähernd besass. H. S.

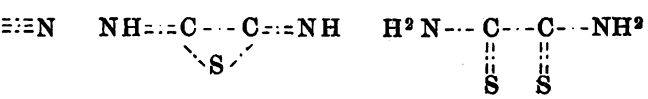
Digitized by Google

aus Leichentheilen entdeckte alkaloïdartige Substanz, welche in letzterer Zeit auch die Aufmerksamkeit anderer Analytiker erregt hat (vergl. diese Berichte VII, S. 1064 und 1332) wiederholt aus menschlichen Verdauungsorganen dargestellt und constatirt, dass dieselbe phosphorfrei sei. Sie lässt beim Verbrennen eine geringe Menge kalkhaltiger Asche, und Selmi lässt es unbestimmt, ob etwa die alkalische Reaction der mineralischen Beimengung zuzuschreiben sei. Er macht noch darauf aufmerksam, dass diese alkaloïdische Substanz den wirklich giftigen Alkaloïden bei ihrer Abscheidung sehr hartnäckig anhafte und deren Reinigung sehr erschwere. — In einem Anhang bespricht Selmi das Freiwerden von nascirendem Wasserstoff aus Schimmel- und Pilzvegetationen. Er giebt an, dass in Berührung mit denselben Arsen, Antimon, Schwefel, Schwefelantimon in Wasserstoffverbindungen übergeführt würden, und er sucht hierdurch die Bildung von Arsenwasserstoff aus arsenhaltigen Tapeten zu erklären. Salpeter wird in Nitrit und dann in Ammoniak übergeführt; auch scheine der Stickstoff in Berührung mit Pilzpflanzungen, mit verwesendem Holz und ähnlichen Stoffen direct in Ammoniak verwandelt zu werden. Selmi macht darauf aufmerksam, dass diese Thatsachen für die Agrikulturchemie und für die Theorie der Salpeterbildung nicht ohne Wichtigkeit sein dürften.

Im 8. Bande der *Enciclopedia chimica* habe ich den Versuch gemacht, die wichtigsten Reactionen der normalen Nitrile von einheitlichem Gesichtspunkt aus aufzufassen, sofern man dieselben alle auf die Lösung von 2 oder 4 Affinitäten zwischen C und N zurückführen kann, wie sich z. B. aus den folgenden Formeln ergiebt:

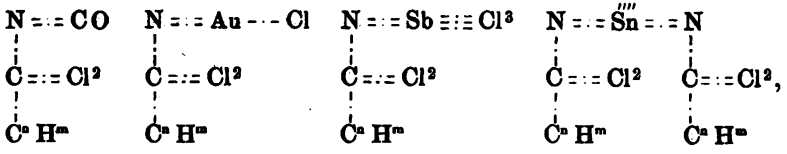


Für das Cyan selbst reiht sich hieran die Verbindbarkeit mit Schwefelwasserstoff:

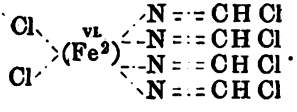


die Zersetzungsprodukte seiner wässrigen Lösung u. s. w. Auch die Verbindungen der Nitrile mit Chloriden fügen sich dieser Betrachtungsweise sehr gut, z. B.:

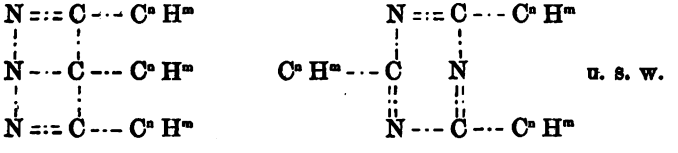
Digitized by Google



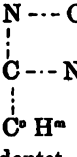
ebenso die Verbindung $Fe^2 Cl^6, 4CHN$ mit der Formel:



Die Nitrile setzen sich bekanntlich nur schwierig mit reinem Wasser um; aber die Wasseraddition gelingt leicht bei den Verbindungen der Nitrile mit Wasserstoffsäuren und mit Chloriden. Die Annahme von sogenannten Molekularverbindungen giebt hierfür keine Erklärung, während bei obigen atomistischen Formeln die grössere Leichtigkeit der Wasseraufnahme durch eine doppelte gegenseitige Umsetzung erklärt werden kann. — Es wird in der Abhandlung ausführlicher gezeigt, wie auch die meisten übrigen Reactionen der Nitrile, vom gleichen Principe ausgehend, am leichtesten erklärt werden können; ich erwähne z. B. nur noch die Polymerisirung der Nitrile, welche am ehesten nach den Formeln:



ausgeführt werden kann. Möglicherweise gehören auch die Nitrolsäuren mit der Formel



in diese Reihe, und es wäre hierdurch der Versuch angedeutet, dieselben aus Nitrilen darzustellen.

In den zwei ersten Heften des 8. Bandes der *Enciclopedia chimica* hat J. Guareschi eine bis in die letzte Zeit fortgeführte ausführliche Beschreibung der Naphtalinverbindungen gegeben, auf welche ich desshalb aufmerksam mache, weil die neuere Literatur keine mit gleicher Ausführlichkeit behandelte Monographie dieser in letzter Zeit vielfach bearbeiteten Gruppe bietet [1]).

---

[1]) In der Correspondenz vom 16. October (diese Berichte S. 1461) beliebe man Perugnatelli in Brugnatelli, Gelaktin in Galaktin und die Formel der Acetylsantonsäure in $C^{15} H^{19} (C^2 H^3 O) O^4$ umzuändern.

Digitized by Google

473. A. Henninger, aus Paris, 24. November 1874.

Akademie, Sitzung vom 26. October.

In der Drahtzieherei, bevor man die dickeren Drähte weiter auszieht, glüht man sie aus, um ihnen die nöthige Dehnbarkeit zu geben, und reinigt sie sodann mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei kommt es häufig vor, dass die Drähte ganz brüchig werden; sie enthalten alsdann, wie Hr. D. Sévoz beobachtet, eine gewisse Menge eines brennbaren Gases (Kohlenoxyd oder Wasserstoff?) eingeschlossen, welches sich entwickelt, sobald man den Draht durchbricht und das Ende in Wasser taucht. Lässt man solche Drähte während 8 Tagen an der Luft liegen, so verlieren sie das eingeschlossene Gas und sind alsdann wieder dehnbar geworden.

Hr. E. Bourgoin zeigt, dass das Tetrabromacetylen $CHBr^2 - CHBr^2$ mit dem Bromid derselben Zusammensetzung, welches er beim Erhitzen von Bibrombernsteinsäure mit Brom auf 125—170° erhalten und früher beschrieben hat, isomer ist, obgleich die Bildungsweise des letzteren ebenfalls zu der Formel $CHBr^2 - CHBr^2$ führt:

$$\begin{matrix} CO^2H \\ | \\ CHBr \\ | \\ CHBr \\ | \\ CO^2H \end{matrix} + 2\,Br^2 = 2\,CO^2 + 2\,HBr + \begin{matrix} CHBr^2 \\ | \\ CHBr^2. \end{matrix}$$

Das Tetrabromacetylen, welches Hr. Bourgoin durch Einleiten von reinem Acetylen in auf 50° erhitztes Brom oder in Bromdampf darstellte, bildet eine Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen ist, selbst wenn man einen Krystall der isomeren Verbindung hineinbringt.

Der Körper $C^2H^2Br^4$ aus Bibrombernsteinsäure dagegen krystallisirt in sehr langen Nadeln, die bei 54.5° schmelzen.

Hr. A. Ditte giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Zersetzung einiger Salze durch Wasser. Er bespricht heut die Zersetzung von Wismuthnitrat und Antimonchlorür durch kaltes Wasser und von basischem Wismuthnitrat durch siedendes Wasser; im Allgemeinen gelangt er ganz zu denselben Schlussfolgerungen, wie bei dem Quecksilbersulfat (siehe meine letzte Correspondenz).

Wismuthnitrat wird so lange durch Wasser zersetzt, bis die Flüssigkeit per Liter 83 Grm. Salpetersäureanhydrid in Gestalt freier Salpetersäure enthält; in einer solchen Flüssigkeit lösen sich Wismuthnitrat und basisches Salz auf, ohne eine Veränderung zu erleiden. Unterhalb dieser Grenze wird das neutrale Nitrat zersetzt und über 83 Grm das basische Wismuthnitrat in neutrales Salz zurückverwandelt, bis die Grenze erreicht ist. Die Zahl 83 Grm. ist bei einer

Digitized by Google

Temperatur von 70° giltig. Steigt die Temperatur, so muss die Flüssigkeit eine grössere Menge freier Salpetersäure enthalten.

Bei Antimonchlorür enthält die Flüssigkeit 159 Grm. freier Salzsäure, wenn sie das Salz nicht mehr zersetzt. Das gewöhnliche basische Wismuthnitrat $BiNO_4$ wird durch siedendes Wasser weiter zersetzt, und die Zersetzung hört erst auf, wenn die Flüssigkeit 4.5 Grm. Salpetersäureanhydrid in Gestalt freier Salpetersäure enthält. Das basische Salz geht hierbei in ein noch basischeres über, welches ein amorphes, weisses Pulver bildet und der Formel $2\,Bi_2O_3, NO_5$ entsprechend zusammengesetzt ist. Aehnlich verhält sich Algarothpulver gegen siedendes Wasser.

Akademie, Sitzung vom 2. November.

Hr. Pasteur und die HH. G. Lechartier und F. Bellamy hatten früher die interessante Beobachtung gemacht, dass Früchte, welche man bei Luftabschluss aufbewahrt, langsam Kohlensäure entwickeln und sodann Alkohol enthalten, ohne dass man in denselben die geringste Spur eines organisirten Fermentes entdecken könnte. Die beiden letzteren Forscher haben nun diese Untersuchungen fortgesetzt und auf Früchte aller Art, Aepfel, Birnen, Kirschen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Feigen, Gerste, Kirschbaumblätter, Kartoffeln u. s. w. ausgedehnt.

Diese Kohlensäureentwicklung dauert während einer bestimmten Zeit fort und hört zuletzt vollständig auf, es müsste denn der Versuch misslungen sein, in welchem Falle man die Bildung organisirten Fermentes constatiren kann.

Unter guten Bedingungen tritt ein Moment ein, wo die Frucht, selbst bei monatelanger Dauer, keine Kohlensäure mehr entwickelt. Die Früchte behalten ihr äusseres Ansehen bei; aber das Innere ist tief verändert; die Zellen sind fast vollständig zerstört, und die ganze Frucht bildet im Innern eine breiige Masse. Der Keim der Frucht ist ebenfalls zerstört. Sobald man die Früchte aus der sauerstofffreien Atmosphäre heraus nimmt und der Luft aussetzt, so werden sie bald braun und zersetzen sich. Die HH. Lechartier und Bellamy treten der Erklärung, welche Hr. Pasteur für diese eigenthümliche Zuckergährung ohne Ferment gegeben hat, vollkommen bei (siehe diese Berichte V, S. 880).

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. November.

Hr. Ch. Friedel hat in Gemeinschaft mit Hrn. J. Guérin den Körper, welchen Ebelmen für ein Titanchlorür gehalten hatte, einer neuen Untersuchung unterworfen und gefunden, dass derselbe ein Oxychlorid des Titans ist. Man erhält denselben neben Titanhexachlorid Ti^2Cl^6, aber nur in geringer Menge, wenn man ein mit

Digitized by Google

Titansäure gefülltes Schiffchen in einer Röhre erhitzt und Wasserstoff und Titantetrachlorid $TiCl^4$ in Dampfform darüber leitet. Das Oxychlorid setzt sich alsdann in der Röhre in Gestalt braungelber Blättchen ab, und gleichzeitig verdichtet sich Titanhexachlorid etwas weiter in dem Rohre. Das so bereite Oxychlorid ist nicht ganz rein; seine Analyse hat Zahlen ergeben, welche der Formel $Ti^2O^2Cl^2$ annähernd entsprechen.

Mit Ammoniak behandelt, liefert es Titansäure und entwickelt Wasserstoff, dessen Menge zu der folgenden Gleichung führt:

$$Ti^2O^2Cl^2 + 2NH^3 + 2H^2O = 2TiO^2 + 2NH^4Cl + H^2.$$

Nach der Reaction findet sich der Inhalt des Schiffchens bei der obigen Darstellung des Titanoxychlorids in eine gelbe Krystallmasse verwandelt, welche aus mikroskopischen mit dem Eisenglanz isomorphen Krystallen besteht; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel Ti^2O^3.

Leitet man ein Gemenge von Wasserstoff und Salzsäuregas über zur Rothgluth erhitzte Titansäure, so entsteht ein intermediäres Oxyd $Ti^3O^5 = TiO^2, Ti^2O^3$, welches eine graublaue, metallische Krystallmasse bildet.

Hr. Thiercelin beschreibt das Verfahren und die Apparate, welche er zur Gewinnung des Jods aus Phosphoriten anwendet. Gewisse Phosphorite enthalten circa 500 Grm. Jod auf 1000 Kilogr.; Hr. Thiercelin gewinnt davon 250 Grm.

Hr. Bourgoin spricht über die Isomerie der vierfach gebromten Aethane (s. oben), und ihr Correspondent legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. van 't Hoff über Cyanessigssäure vor (siehe diese Berichte VII, S. 1382).

Hr. Schützenberger theilt der Gesellschaft die ersten Resultate einer Reihe von Versuchen über die Proteïnkörper mit, von denen ich nur die hauptsächlichsten Punkte anführe. Obschon diese Untersuchungen zu schon theilweise bekannten Thatsachen führen, wie man bei einem so häufig studirten Gegenstande übrigens erwarten konnte, so können sie dennoch dazu beitragen, die Constitution dieser Körper aufzuklären.

Hr. Schützenberger hat zuerst die lang fortgesetzte Einwirkung von Barythydrat in siedender Lösung auf Albumin studirt und beobachtet, dass sich im Anfange reichlich Ammoniak entwickelt, dass die Entwicklung jedoch bald schwächer wird und zuletzt aufhört; die freigewordene Ammoniakmenge repräsentirt ungefähr $\frac{1}{8}$ des Stickstoffs des Albumins. Gleichzeitig bildet sich ein aus kohlensaurem, oxalsaurem und schwefligsaurem Baryt bestehender Niederschlag. Die abfiltrirte und durch Kohlensäure von Baryt befreite Flüssigkeit enthält eine geringe Menge eines sehr löslichen Barytsalzes; aber die bei weitem grösste Menge des Albumins

Digitized by Google

findet sich in Gestalt krystallisirbarer Amide (Tyrosin, Leucin und niedrige Homologe) verwandelt. Hr. Schützenberger bemerkt, dass das krystallisirte Leucin aus Albumin, welches durch sein Aeusseres vollständig dem gewöhnlichen Leucin gleicht und bei der Analyse für Kohlenstoff und Stickstoff der Formel $C_6 H_{11} NO_2$ entsprechende Zahlen geliefert hat, 1 bis 2 pCt. Wasserstoff weniger enthält. Durch fractionirte Krystallisation kann man das Produkt in gewöhnliches Leucin und in einen wasserstoffärmeren Körper ($C_6 H_9 NO_2$ oder $C_6 H_7 NO_2$) zerlegen. Versucht man durch Combination irgend welcher Körper der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$ und Wasserentziehung die Formel des Albumins aufzubauen, unter Beibehaltung der Verhältnisse 12 : 3 : 4 zwischen den Atomen Kohlenstoff Stickstoff und Sauerstoff, so gelangt man immer zu einer wasserstoffreicheren Verbindung; es ist daher evident, dass man unter den Zerlegungsprodukten des Albumins wasserstoffärmere Amide finden muss, als die Amide der Reihe $C_n H_{2n+1} NO_2$. Die geringe Menge Tyrosin, welche bei der Zersetzung entsteht, kann dieses Resultat nur wenig beeinflussen.

Die Ammoniakentwicklung, welche die Abscheidung des Bariumcarbonats bei der Einwirkung von Barythydrat auf Albumin begleitet, berechtigt die Annahme, dass ein Theil des Stickstoffs (höchstens $\frac{1}{5}$) unter der Form von Harnstoff darin enthalten ist. Der folgende Versuch unterstützt diese Annahme. Wenn man coagulirtes Albumin mit verdünnter Schwefelsäure ($\frac{1}{10}$ Säure und $\frac{9}{10}$ Wasser) erhitzt, so zerfällt es in zwei ungefähr gleiche Theile, der eine in Wasser unlöslich, der sich jedoch in Alkalien löst und folgende Zusammensetzung besitzt:

$$C = 53.3,\ H = 7.2,\ N = 14.2,$$

der andere Theil in Wasser löslich und durch Mercurinitrat fällbar. Der Quecksilberniederschlag, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, liefert ein amorphes Produkt, welches enthält:

$$C = 50.0,\ H = 6.5,\ N = 14.5.$$

Dieser amorphe Körper giebt, wenn man ihn mit Barythydrat erhitzt, Ammoniak und Bariumcarbonat, deren Mengen in demselben Verhältnisse stehen, wie bei der Zersetzung des Harnstoffs:

$$(2\,NH_3 + Ba\,CO_3).$$

Hr. Schützenberger setzt diese Untersuchungen fort und wird sie auf die anderen Proteïnstoffe ausdehnen.

Die Akademie-Sitzung vom 9. November brachte nur eine Arbeit von Hrn. Bourgoin über Dioxymaleïnsäure, deren ich früher schon erwähnt habe. (Diese Berichte VII, S. 1039).

Akademie, Sitzung vom 16. November.

Hr. Berthelot bespricht in einer interessanten Abhandlung die

Digitized by Google

Bildungsweise und die Reaction von drei acetonartigen Körpern, welche jedoch in gewissen Beziehungen von den eigentlichen Acetonen abweichen; es sind dies: das Diphenylenaceton von Fittig und Ostermayer

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\!CO$$ [1]),

das Allylenoxyd C_3H_4O, welches Hr. Berthelot vor einigen Jahren durch directe Oxydation des Allylens erhalten hat, und endlich der Campher. Er schlägt vor, dieselben unter dem Namen Carbonyle zusammenzufassen und daraus eine von den Acetonen getrennte Gruppe zu bilden.

Die Carbonyle können direct wie die Acetone zwei Atome Wasserstoff fixiren und sich in secundäre Alkohole verwandeln; sie nehmen direct ein Molekül Wasser auf und liefern eine einbasische Säure:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\!CO + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 \cdots CO.OH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

$$C_3H_4O \quad + H_2O = \underset{\text{Proprionsäure.}}{C_3H_6O_2}$$

Die Carbonyle verbinden sich nach Hrn. Berthelot direct mit 3 Atomen Sauerstoff und liefern die entsprechende zweibasische Säure.

Die Carbonyle entstehen endlich aus zweibasischen Säuren durch Verlust von CO_2 und H_2O, während die Acetone sich von zwei Molekülen einbasischer Säuren ableiten.

Hr. Berthelot zeigt ferner an, dass beim Erhitzen von einem Gemenge von 2 Vol. Aldehyddampf und 5 Vol. Wasserstoff zur Dunkelrothgluth der grösste Theil des Aldehyds in Kohlenoxyd und Methan zerfällt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix} = CO + CH_4.$$

Hr. Ph. Barbier giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über das Fluoren, dessen Constitution er durch die Formel

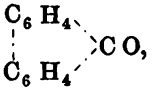
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\!CH_2$$

ausdrückt. Behandelt man dasselbe mit Vorsicht mit Brom, so bildet sich das Bromid $C_{13}H_9Br_3$, welches gleichzeitig Additions- und Substitutionsprodukt ist; es bildet feine, seidenglänzende, gelbe Nadeln, die wenig beständig sind und mit alkoholischem Kali Bibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$ liefern. Letzteres schmilzt bei 166—167°.

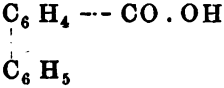
[1]) Hr. Berthelot gebraucht in der Abhandlung seine ihm eigenthümlichen Formeln, welche ich mir erlaube, in die atomistische Theorie zu übertragen.

Digitized by Google

Fluoren giebt bei der Oxydation mit einem Gemenge von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mehrere Oxydationsprodukte, von denen Hr. Barbier folgende isolirt hat: 1) einen in feinen, gelblichen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 270° schmilzt und bei der Analyse die Zahlen des Fluorenchinons $C_{13}H_8O_2$ ergeben hat, 2) eine bei 81 — 82° schmelzende Verbindung

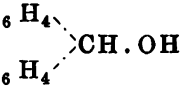


die mit dem Diphenylaceton von Fittig und Ostermayer identisch ist. Wie Letzteres wird es durch Kali in die Säure



verwandelt.

Endlich zeigt Hr. Barbier an, dass das Diphenylenaceton, welches er nach Berthelot's Vorgange Diphenylencarbonyl nennt, direct Wasserstoff fixirt und den Fluorenalkohol



liefert.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. November.

Hr. Riban berichtet über Isoterebenten und Tetraterebenten und Hr. De Lalande über die Umwandlung von Alizarin in Purpurin. Ich habe diese Arbeiten schon früher erwähnt.

Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft die interessanten Resultate einer Arbeit von Hrn. L. Henry über das Propylenmonochlorhydrin, Additionsprodukt von Propylen und unterchloriger Säure, mit. Das Chlorhydrin besitzt nach diesem Forscher die Formel

$$CH_3 - CHCl - CH_2.OH$$

und nicht $CH_3 - CH.OH - CH_2Cl$,

wie Markownikoff behauptet hat.

Durch Oxydation mit Salpetersäure verwandelt sich das Propylenchlorhydrin in Chlorpropionsäure $CH_3 - CHCl - CO.OH$, und das früher von Markownikoff beim Oxydiren durch Chromsäure erhaltene Oxydationsprodukt kann folglich nicht Monochloraceton

$$CH_3 - CO - CH_2Cl$$

gewesen sein, sondern gechlorter Propionaldehyd

$$CH_3 - CHCl - CHO.$$

Das Propylen verhält sich daher gegen unterchlorige Säure, wie die Allylverbindungen.

Digitized by Google

474. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 9./21. October 1874.

Die HH. Buttlerow und Menschutkin verlasen folgende aus dem Laboratorium der Kasan'schen Universität eingelaufene Arbeiten:

Des Hrn. H. Grabowsky über die Eigenschaft der normalen Sulfobuttersäure und ihrer Salze. Die normale Säure $C_4H_9(HSO_3)$ wurde durch Oxydation des normalen Butylmercaptans ($C_4H_9.HS$) mittelst Salpetersäure erhalten und stellt eine nicht krystallisirende Flüssigkeit dar. Ferner hat Hr. Grabowsky normales Schwefelbutyl $(C_4H_9)_2S$ mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht behandelt. Er erhielt das Oxyd dieser Verbindung $(C_4H_9)_2SO$, welches in Nadeln krystallisirt, die bei 32° schmelzen. Rauchende Salpetersäure verwandelt das Schwefelbutyl in normales Butylsulfon

$$(C_4H_9)_2SO_2,$$

das in bei 43.5° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

Des Hrn. Kanonnikow über die Darstellung der Chloranhydride fetter Säuren. Hr. Kanonnikow schlägt vor, Phosphoroxychlorid auf die Säuren einwirken zu lassen. Er hat auf diese Weise Chloracetyl und Chlorbutyryl erhalten.

Der HH. E. Wagner und A. Saytzeff über die Synthese des Diäthylcarbinols $(C_2H_5)_2CH.HO$, eines neuen Isomeren des Amylalkohols. Diese Verbindung wurde erhalten durch Einwirken von Zink und Jodäthyl auf den Aethyläther der Ameisensäure; sie siedet bei 116—117° und giebt bei der Oxydation Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ und dann Essig- und Propionsäure. Letztere Reaction ist bestimmend für die Structur des Alkohols.

Der HH. Kanonnikow und A. Saytzeff über eine neue Synthese des secundären Butylalkohols $(CH_3)(C_2H_5)CH.HO$. Diese Versuche wurden unternommen, um die Ansicht des einen der Herren über die gegenseitige Wirkung zwischen organischen Zinkverbindungen und den Aethern der Ameisensäure zu bestätigen. Das Methyläthylcarbinol wurde erhalten bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Jodmethyl, Jodäthyl und Ameisensäureäther.

Des Hrn. F. Flawitzky: Bemerkung über die Darstellung des Pseudopropylalkohols. Der Autor schlägt vor, Jodisopropyl mittelst Wasser und Bleihydroxyd zu zerlegen.

Des Hrn. Glinsky über einen verbesserten Apparat für die fractionirte Destillation.

Die HH. F. Beilstein und A. Kurbatoff berichten im Anschluss an die von ihnen gemachte Mittheilung (diese Ber. VII, S. 731) noch Folgendes: Der von ihnen beobachtete Körper erwies sich als eine Verbindung aus Chlorphenylsulfoharnstoff und Alkohol

$$CS(NH.C_6H_4Cl)(C_2H_5O).$$

Digitized by Google

Er krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 102.5° und giebt bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid Chlorphenylsenföl.

Hr. A. Borodin berichtet über Versuche des Hrn. P. Golubeff. Bei der Behandlung des azobenzoësauren Silbers mit Jodäthyl bilden sich zwei Verbindungen. Die eine ist eine Säure, krystallisirt in fast weissen Nadeln und giebt gut krystallisirende Salze. Die Analyse lässt folgende Formeln annehmen:

$$Ba\,C_{18}H_{16}N_2O_4 \quad \text{und} \quad Ag_2\,C_{18}H_{16}N_2O_4.$$

Die Säure muss darnach folgende Zusammensetzung haben:

$$C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_{14}H_8(C_2H_5)_2N_2O_4.$$

Der zweite Körper, der sich bei dieser Reaction bildet, krystallisirt in unregelmässigen Krystallen, die bei 74 — 76° schmelzen. Diese Verbindung unterscheidet sich von dem von Strecker erhaltenen Aether der Azobenzoësäure, der bei 90 — 92° schmilzt. Beide Verbindungen geben, mit alkoholischer Kalilauge behandelt, eine und dieselbe Säure $C_{16}H_{14}N_2O_4$ oder $C_{14}H_9(C_2H_5)N_2O_4$. Dieser letzteren Formel entsprechen die Analysen der Baryt- und Silbersalze.

Hr. A. Sagumeni hat bei der Reduction des Benzoïns nicht die Bildung des Benzpinakons Goldenberg's (diese Ber. VII, 286) beobachten können. Die Verbindung, die Goldenberg für Benzpinakon ansieht, ist wahrscheinlich die von Limpricht und Schwanert entdeckte Verbindung $C_{28}H_{26}O_2$, die auch Hr. Sagumeni bei der Reduction von Desoxybenzoin mittelst Zink und Aetzkali erhielt.

Petersburg, den 12./24. November 1874.

---

475. R. Gerstl, aus London, den 4. December.

In der vorletzten Sitzung der chemischen Gesellschaft (19. v. M.) hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Einwirkung organischer Säuren und Wasserstoffsalze derselben auf natürliche Alkaloïde", von Dr. C. R. A. Wright und G. H. Beckett. Die in dieser Richtung fortgesetzten Untersuchungen [1]) ergaben, dass Codeïn, mit Wasserstoffbutyrat auf 130° erhitzt, Dibutyryl-Codeïn, $C_{36}H_{40}(C_4H_7O)_2N_2O_6$, und mit Buttersäure (gewöhnlich Buttersäureanhydrid genannt) die nämliche Verbindung liefert; dass Morphin mit dem Wasserstoffsalze der Buttersäure Dibutyryl-Morphin, $C_{34}H_{36}(C_4H_7O)_2N_2O_6$, bildet, hingegen bei Einwirkung der wasserfreien Buttersäure Tetrabutyryl-Morphin,

$$C_{34}H_{34}(C_4H_7O)_4N_2O_6,$$

entsteht. Dibutyryl-Codeïn konnte nicht krystallisirt erhalten werden;

[1]) Diese Berichte VII, S. 1550.

Digitized by Google

seine Lösungen trocknen rasch zu einer firnissartigen Masse; die Salzsäureverbindung krystallisirt aber recht gut mit 6 aq. Das Dibutyryl-Morphin und sein Hydrochlorat sind leicht in Krystallen zu erhalten; aber die Tetraverbindung und deren Hydrochlorat gelangen nicht über das Firnissstadium hinaus.

Ein Gemisch gleicher Aequivalentmengen von Essig- und Buttersäure verbindet sich mit Morphin zu Acetyl-Butyryl-Morphin,

$$C_{34}H_{36}(C_2H_3O)(C_4H_7O)N_2O_6,$$

dessen Salzsäuresalz mit 8 aq. krystallisirt.

Benzoësäure (wasserfrei) liefert mit den oben genannten Basen bezüglich Dibenzoyl-Codeïn, $C_{36}H_{40}(C_7H_5O)_2N_2O_6$, und Tetrabenzoyl-Morphin, $C_{34}H_{34}(C_7H_5O)_4N_2O_6$; beide Basen, sowie deren Chlorwasserstoffsalze, sind krystallisirt zu erhalten. Das Wasserstoffsalz der Benzoësäure wirkt auf Morphin bei 150° nur langsam ein und erzeugt bloss eine sehr geringe Menge von Dibenzoyl-Morphin, $C_{34}H_{36}(C_7H_5O)_2N_2O_6$, von dem nur das Hydrochlorat krystallisirbar ist. Das α-Diacetyl-Morphin giebt mit Benzoësäureanhydrid eine der vorherigen analoge Verbindung.

Tetrabutyryl-Morphin und Tetrabenzoyl-Morphin werden, wenn mit Wasser oder verdünntem Alkohol gekocht, zu bezüglich Dibutyryl- und Dibenzoyl-Morphin reducirt, die allem Anscheine nach mit den vorher angeführten gleichnamigen Verbindungen identisch sind; die Tetrabenzoylbase wird übrigens weniger leicht angegriffen, als die Tetrabutyrylbase und diese noch viel weniger leicht, als Tetracetyl-Morphin.

Bei Behandlung der letztgenannten Verbindung mit Benzoësäure und des Tetrabenzoyl-Morphins mit Essigsäureanhydrid zeigt sich keine Tendenz zur Ersetzung des Acetyls durch Benzoyl, oder des Letzteren durch Acetyl.

„Allgemeine Gleichungen für chemische Reactionen", von Prof. W. K. Clifford[1]). Der Verfasser bemühte sich, in dieser Mittheilung nachzuweisen, dass selbst, wenn man mit Sir Benjamin Brodie die Zusammengesetztheit des Chlors aus Chlor und Wasserstoff annähme, man nichts desto weniger die Verbindungsreaction von Chlor und Wasserstoff in einer Weise ausdrücken kann, die sich leicht in die übliche ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$) überführen lasse.

In analoger Weise können solche beiden Ansichten Genüge leistende Gleichungen für die Reactionen zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff u. s. w. aufgestellt werden. Der geistreiche Verfasser zeigte aber nicht, dass, wenigstens gegenwärtig, auch nur der geringste Grund für eine die heterogene Beschaffenheit unserer Elemente bedingende Hypothese existire.

---

[1]) Prof. Clifford ist einer der hervorragendsten Mathematiker Englands.

Digitized by Google

„Propioncumarin und dessen Abkömmlinge“, von W. H. Perkin. Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Natriumsalicylwasserstoff und kann, nach Waschen und Destilliren, aus Alkohol krystallisirt werden. Es bildet durchsichtige Prismen, schmilzt bei 190°, und seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{10} H_8 O_2$ ausgedrückt. Wird in vorstehender Reaction der Natriumsalicylwasserstoff durch Natriumbromsalicylwasserstoff ersetzt, oder setzt man Brom im Ueberschusse zu Propioncumarin, so erhält man β-Brompropioncumarin, $C_{10} H_7 Br O_2$, worin das Brom an die C_6-Gruppe gebunden ist. Erhitzt man Propioncumarin mit seinem doppelten Gewichte Brom in Schwefelkohlenstoff auf 150°, so entsteht β-Dibrompropioncumarin, $C_{10} H_6 Br_2 O_2$. Mit rauchender Schwefelsäure bildet sich Sulfopropioncumarilsäure, $C_{20} H_{16} O_4 S_7 O_6$.

„Zusammensetzung des Autunits“, von Prof. A. H. Church. Des Verfassers Analysen der unveränderten Krystalle geben die Formel: $U_2 O_3 . CuO . P_2 O_5 + 10$ aq und die der im Vacuo getrockneten Substanz: $U_2 O_3 . CuO . P_2 O_5 + 2$ aq. Autunit ist somit verschieden vom Torberit, der die Formel $U_2 O_3 . CuO . P_2 O_5 + 8$ aq. besitzt.

„Einwirkung von Brom auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin“, von Dr. Stenhouse. Während Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur von Brom im Ueberschuss auf Protocatechusäure bloss das Monobromderivat der Letzteren, $C_7 H_5 Br O_3$, ergiebt, bildet sich unter ähnlichen Umständen bei 100° unter Kohlensäureelimination Tetrabrompyrocatechin, $C_6 H_2 Br_4 O_2$. Analog liefert Gallussäure bei gewöhnlicher Temperatur Dibromgallussäure, bei 100° aber Tribrompyrogallussäure, $C_6 H_3 Br_3 O_3$, diese letztere gleichfalls unter Entwicklung von Kohlensäure. Durch Erhitzen von käuflichem Brom im Ueberschuss mit gewöhnlichem Tannin, wird Bromopyrogallol erhalten; die in den Materialien befindliche kleine Menge von Wasser genügt, das Tannin in Gallussäure, auf die dann das Brom weiter einwirkt, zu verwandeln.

In der gestrigen Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Formel der Alaune“, von S. Leepton. Aus dem Umstande, dass Kali- und Ammonalaune bei gewissen höheren Temperaturen 23 aq. verlieren und nur 1 aq. zurückbleibt, wird gefolgert, dass die Formeln jener Salze nicht halbirt werden können.

„Farbe des Kupferchlorides“, von W. N. Hartley. Die Farbe der Krystalle dieser Verbindung, $CuCl_2 . 2 H_2O$, ist, wenn im Vacuum getrocknet, blassblau und nicht, wie gewöhnlich angegeben wird, grün. Dies ist nur der Fall, wenn die Krystalle mit einem dünnen Feuchtigkeitshäutchen überzogen sind. Dichroïstisch untersucht, zeigen die Krystalle der Hauptaxe nach ein azurblaues und ein zweites smaragdgrünes Bild.

„Oxydation aetherischer Oele“, von C. T. Kingzett. Verfasser

Digitized by Google

hat vor einiger Zeit seine Zweifel darüber ausgedrückt, ob denn bei der Berührung atmosphärischen Sauerstoffs mit Terpentinöl wirklich Ozon sich bilde,[1]) und theilt nun mit, dass der sich erzeugende, heftig oxydirend wirkende Körper ein organisches Peroxyd von der Zusammensetzung $C_{10} H_{14} O_4$ sei, welches mit Wasser erhitzt, in Wasserstoffperoxyd und Kamphersäure, $C_{10} H_{16} O_4$, zerfalle, unter gleichzeitiger Bildung von Essig- und Ameisensäure.

„Reinigung von Methyl-Hexyl-Carbinol", von E. Neison. Es wird angegeben, dass die einzig sichere Methode, die obige Substanz von dem sie begleitenden Keton zu befreien, längere Zeit fortgesetztes Digeriren mit Kalihydrat ist; der Siedepunkt so gereinigten Methyl-Hexyl-Carbinols ist 181° C.

Dr. Schorlemmar hatte eine kleine Notiz über denselben Gegenstand. Er findet, dass Methyl-Hexyl-Carbinol, erst über Kalihydrat, nachher über metallischem Natrium destillirt, bei 179.5° siedet.

Das diesmonatliche Heft des Philosoph. Mag. enthält ein längeres Memoir von Dr. Wright über die Beziehungen zwischen Affinität und Structurformeln. Verfasser bewegt sich in dieser Abhandlung auf den von L. Hermann, Berthelot, Favre und Silberman, Julius Thomsen und Andern angebahnten Wegen und bedient sich der namentlich von Hermann angedeuteten Berechnungsmethoden. Die in zahlreichen Reihen und Tabellen zusammengestellten reducirten Affinitätswerthe verschiedener Verbindungen veranlassen Verfasser, die folgenden allgemeinen Schlüsse zu ziehen:

1. Olefin- und Wasserbildung aus einem Alkohol ist bei den niedrigeren Gliedern der Reihen mit Wärmeabsorption, bei Cetylalkohol mit Wärmeentwicklung verbunden.

2. Aether- und Wasserdampfbildung aus Alkohol finden unter Wärmeabsorption statt.

3. Alkohole und Säuren erzeugen Aether und Wasserdampf unter Wärmeabsorption.

4. Oxydation der Alkohole zu Säuren ist von Wärmeentwicklung begleitet.

5. Bei Substitution einer Methylgruppe für den einer Kohlenwasserstoffgruppe angehörigen Wasserstoff wird stets Wärme entbunden; hingegen wird immer Wärme gebunden, wenn die Methylgruppe für den einer Hydroxylgruppe angehörigen Wasserstoff eintritt.

6. Das Verdrängen zweier Wasserstoffatome durch ein Sauerstoffatom geht stets unter Wärmeentwicklung vor sich.

7. Für alle hier angeführten Fälle wird vom Verfasser der folgende wichtige Satz über die Relation des Siedepunktes zur „Wärmetönung" (*heat disturbarce*)[2]) aufgestellt:

[1]) Diese Ber. VII, 599.

[2]) So ist in dieser Abhandlung Thomsen's „Wärmetönung" bezeichnet. R. G.

Digitized by Google

Findet eine Reaction unter Wärmeentwicklung statt, so ist der Siedepunkt des sich ergebenden Produktes höher, als der des ursprünglichen Körpers, und umgekehrt. Diese Regel hält aber nicht Stich in jenen Fällen, wo eine auf einander folgende Reihe von Reactionen statthat, von denen einige mit Wärmeabsorption, andere mit Wärmeentwicklung verbunden sind.

8. Lassen sich Körper in Isomeride und Polymeride überführen, so ist der Siedepunkt des geänderten Körpers höher, als der des ursprünglichen, wenn im Umwandlungsprocesse Wärme freigesetzt wurde, und umgekehrt.

9. Addition eines Kohlenstoffatoms zu einer Molekülgruppe verursacht in den meisten Fällen Wärmeabsorption, jene von Sauerstoff oder Wasserstoff aber Wärmeentwicklung.

---

476. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

682. A. M. Clark, London. (Für L. J. F. Margueritte, Paris.) „Syrup-Raffination."

Datirt 22. Februar 1873.

Das Reinigungsverfahren ist ein zweifaches, je nach dem Zwecke, zu welchem das gereinigte Product bestimmt ist. Wird Syrup für Consumption oder für Fermentation gewünscht, so setzt man dem Rohsafte Phosphorsäure (als zweifachphosphorsaurer Kalk) zu, im Verhältnisse von 3 — 10 Theilen auf 1000 fixer Bestandtheile, kocht dann im Vacuum, verdünnt mit Wasser, setzt Thierkohle zu, kocht wieder (diesmal mittelst eingeführten Dampfes) und neutralisirt, wenn erforderlich, mit Kalk.

Handelt es sich darum, aus dem zu reinigenden Syrup krystallisirbaren Zucker darzustellen, so wird der Rohsaft zuerst in der üblichen Weise gereinigt und saturirt und, wenn er auf 27 — 30° B. gebracht worden ist, in einem besondern Gefässe mit Salzsäure — 1 Pfund commerzieller Säure auf 100 trockener Bestandtheile des Syrups — versetzt, dann wieder in die Vacuumpfannen gebracht und concentrirt bei 50 — 55° C.

Die durch den Zusatz von Salzsäure sich bildenden Chloride werden mittelst Dialyse fortgeschafft.

Die Benützung von Salzsäure wird insbesondere für Rübensyrup angerathen; für Zuckerrohrsyrup soll Schwefelsäure vortheilhafter sein.

684. S. Rowbotham und G. Richardson, London. „Künstlicher Marmor."

Datirt 24. Februar 1873. P. P.

Gyps und irgend ein Cement werden mit Eiweiss (und Wasser) angerührt; der Brei wird nach Belieben gefärbt oder marmorirt und dann der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, um das Eiweiss zu coaguliren. Dies Letztere mag auch durch Zusatz von Gerbsäure und dergl. erreicht werden.

686. F. J. Bolton und C. E. Webber, London. „Photometrische Vorrichtung."

Datirt 24. Februar 1873. P. P.

Die unter verändertem Lichteinflusse stattfindende Zu- oder Abnahme in der

Digitized by Google

elektrischen Widerstandsfähigkeit einiger Körper[1]) wird für Zwecke der Bestimmungen von Lichtstärke vorgeschlagen. Der sensitive Körper wird in den mit einem Galvanometer verbundenen Stromkreis eingefügt und der Einwirkung des auf seine Intensität zu bestimmenden Lichtes ausgesetzt.

695. J. A. Lee, Sydney, Engl. „Papierbrei aus Holzfaser."
Datirt 24. Februar 1873.

Die zerkleinerte Faser wird mit Natronlauge in einen Cylinder gebracht, den man, bevor zum Kochen geschritten wird, luftleer macht. Die Lauge dringt nun leichter in die Poren der Faser.

Die einmal benützte Lauge wird mit Essigsäure versetzt, um das Natron von Harzstoffen u. s. w. abzuscheiden.

704. P. Chappel, London. „Gasfabrikation."
Datirt 25. Februar 1873. P. P.

Gut ausgetrocknete Kalksteinstücke werden mit Petroleum getränkt und in üblichen Gasretorten auf Rothgluth erhitzt.

710. E. Metge und F. N. C. Vuibert, Boulogne-sur-Mer, Frankr. „Fleisch-Präservirung."
Datirt 26. Februar 1873.

Das Thier (Ochs oder Schaf) wird mit einem Schlage gefällt, vollständig ausbluten gelassen und dann sogleich abgehäutet, geöffnet und von Eingeweiden befreit. Der ganze Körper wird zunächst, ohne vorherige Zerkleinerung, in mit 1 pCt. reinem Phenol versetzten Weingeist von 72 pCt. (nach Gewicht) getaucht, nach dem Herausnehmen trocknen gelassen und nun in ein Bad von syrupdicker alkoholischer Zuckerlösung gelegt. Nach Herausnehmen wird die Masse wieder getrocknet und dann in Zinnbüchsen von entsprechender Grösse gesteckt, die man nunmehr mit gereinigtem, geschmolzenem Fette (das übrigens nicht mehr als 45° C. haben muss) anfüllt und dann verschliesst.

728. A. E. Webb, London. „Gesundheitskerzen."
Datirt 27. Februar 1873.

Siehe Pat. Spec. 2770, 1872.

732. J. G. Redman, London. „Schutzanstrich für Schiffsböden."
Datirt 27. Februar 1873.

Zwei Compositionen werden successive aufgetragen. Die erste besteht aus:

Mennig . . .	50	Pfund,
Bleiweiss . .	30	-
Bleiglätte . .	10	-
Zinkoxyd . .	20	-
Leinöl . . .	5	Gall.,
Terpentinöl . .	½	-

Wenn der erste Anstrich trocken geworden ist, so trägt man einen zweiten, oft auch einen dritten auf. Hierauf folgt ein Anstrich mit folgender Composition:

Mennig	60	Pfund,
Zinkoxyd	30	-
Ocker	10	-
Quecksilberchlorür .	30	-
Leinöl	5	Gall.,
Terpentinöl . . .	1½	-

[1]) Wohl hauptsächlich Selen gemeint.

Digitized by Google

743. R. K. Whitshead, Walmersley bei Bury, Engl. „Appreturmaterial."

Datirt 28. Februar 1873.

Um der Bildung von Schimmel in Baumwollgespinnsten vorzubeugen, wird der Zusatz von Senföl zur Appreturflüssigkeit vorgeschlagen.

752. J. Buchanan, Hebburn, Engl. „Verwendung der Abfälle der Alkalifabrikation."

Datirt 1. März 1873. P. P.

Diese Abfälle sollen als Zusatz zu Sand, gepulverter Schlacke und dergl. ein zur Darstellung von Ziegeln ganz ausgezeichnetes Material liefern. Das Gemenge braucht nach dem Formen nur an der Luft oder bei sehr geringer Wärme getrocknet zu werden.

Die Abfälle können vor dieser Verwendung erst noch auf Schwefel verarbeitet werden.

764. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Sodafabrikation."

Datirt 3. März 1873.

Diese bekannten Alkalifabrikanten modificiren den Leblanc'schen Process neuerdings dahin, dass sie der Mischung von Glaubersalz und Kohle ein Eisen-, Mangan- oder Zinksalz zusetzen, und dass sie die Masse nur bis zur Bildung eines porösen, zusammenhängenden Klumpens, nicht aber bis zum Schmelzen derselben erhitzen. Man lässt abkühlen in der Retorte und trennt das Natron durch Auslaugen.

Die bleibenden Schwefelmetalle verwendet man zur Gewinnung von Glaubersalz[1]) oder brennt sie zu Oxyden, die nachher wie oben benutzt werden.

Anstatt der vorgenannten Metalle (Eisen u. s. w.) mag sonst eines genommen werden, dessen Oxyd das entstehende Schwefelalkali zu zersetzen vermag.

766. E. Hunt, Salford, England. „Beize für Anilinfarben."

Datirt 3. März 1873.

Das zu färbende Garn oder Gespinnst wird, nach vorangegangenem Bleichen und sonst üblicher Vorbereitung, in ein Gemisch von Leim, Thonerdeacetat und Wasser gelegt, dann in heissen Kammern getrocknet, darauf mit trockenem Dampf behandelt und schliesslich durch ein kochendes Wasserbad und dann eine heisse, dünne Lösung von Tannin gezogen und getrocknet. Das Thonerdesalz-Leimbad besteht aus:

Leimlösung (1 Leim in 10 Wasser) . .	753 Gwth.
Thonerdeacetat von 22° Tw.	94 -
Wassser	753 -

Die Menge des Tannins wechselt von 2 zu 4 Unzen auf je 5 Pfund des zu färbenden Materials.

Nach dieser Behandlung ist das Garn u. s. w. zum Färben mit Anilin bereit.

799. B. Hunt, London. (Für A. F. C. Reynoso, Paris.) „Jodgewinnung."

Datirt 5. März 1873.

Es handelt sich um die Abscheidung des Jodes aus den Mutterlaugen amerikanischer Nitrate. Die folgenden Verfahrungsarten dienen zur Zersetzung der jodsauren Verbindungen.

Die Flüssigkeiten werden mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert und dann der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Ausgeschiedenes Jod wird ge-

[1]) Diese Berichte VI, S. 761.

Digitized by Google

sammelt, die Flüssigkeit nachher mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff geschüttelt, wodurch das feinvertheilte Jod aufgenommen wird; schliesslich, nach Trennung der Benzollösung von den Laugen, dampft man diese ein und gewinnt so die Jodide.

Im zweiten Verfahren wird den Laugen, nach dem Ansäuern, granulirtes Zink zugesetzt, dann aber wie oben gearbeitet.

Einem dritten Vorschlage zufolge werden die Mutterlaugen mit Schwefelsäure angesäuert, in selbe dann ein Strom von Schwefligsäuregas bis zur Uebersättigung geleitet und nun mit Kupfervitriol versetzt. Es fällt Jodkupfer nieder, das nach Waschen und Trocknen mittelst erhitzten Luftstromes zerlegt wird.

Das erste und dritte Verfahren sind, natürlich mit Weglassung der die Jodide reducirenden Operation, auch zur Abscheidung des Jodes aus den Jodiden verwendbar.

862. T. Brown, London. (Für E. Dodé, Paris.) „Spiegel- und Hohlglas."

Datirt 5. März 1873.

Um die Ungleichheiten von Hohlglasplatten zu beseitigen, wird der Spiegelcomposition eine aus 10 Theilen reinem Mennig, 3 geschmolzenem Borax und 2 Glas (von gleicher Zusammensetzung mit der Platte) bereitete Frittmasse zugesetzt. Die genannten Stoffe werden in einem Tiegel geschmolzen, der Inhalt des Tiegels in kaltes Wasser gegossen und die so brüchig gemachte Masse getrocknet, zu feinem Mehle zerstossen und der aus 10 Lavendelöl und 3 Platinchlorid bestehenden Composition beigemengt. Die Composition wird mit Pinsel auf die Platte aufgetragen und diese, nach Trocknen, in einem Ofen erhitzt.

---

477. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Justus Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 174, Heft 3.)

Salkowski, Dr. H. Beiträge zur Kenntniss der Ammoniakderivate des Benzols. S. 257.

Brodie, B. C. Ueber die Synthese von Methylaldehyd. S. 284.

Mittheilungen aus dem Laboratorium von Prof. Wislicenus in Würzburg:

XXVII. Wislicenus, Johannes, Ueber Paradipimalsäure, Diacrylsäure und Paradipinsäure. S. 285.

XXVIII. Zuckschwerdt, Sylvester, Ueber die Constitution der Dinitroäthylsäure. S. 302.

XXIX. Derselbe. Ueber die Produkte der Oxydation der Aethylsulfinsäure durch Salpetersäure S. 308.

XXX. Hemilian, W. Zur Constitution der Crotonsäuren. S. 322.

XXXI. Goldenberg, Dr. Hermann. Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Benzoïn. S. 332.

Hesse, O. Einige Bemerkungen über die javanische Calisaya und über das Conchinin. S. 337.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald:

92. Hayduck, Dr. M. Ueber die Orthoamidoparasulfotoluolsäure. S. 343.

93. Schäfer, M. Ueber einige Bromamidosulfotoluolsäuren S. 357.

Werigo, A., und Tanatar. Ueber Fumarsäure und optisch unwirksame Aepfelsäure aus Glycerinsäure. S. 367.

Groves, Charles, E. Ueber die Darstellung von Aethylchlorür und seinen Homologen. S. 372.

Weselsky, P. Nachtrag zu der Abhandlung „über die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten mit Jod und Quecksilberoxyd". S. 379.

Digitized by Google

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 214, Heft 2.)

Stingl, J. Apparate für die chemische Grossindustrie auf der Wiener Weltausstellung 1873. S. 117.
Pouchet, A. G. Einwirkung der Salpetersäure auf das Paraffin. S. 130.
Kolbe. Neue Darstellungsmethode und einige bemerkenswerthe Eigenschaften der Salicylsäure. S. 132.
Hasenbach, W. Ueber Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure. S. 136.
Wolters, W. Ueber die chemische Constitution des Bleichkalkes. S. 140.
Goppelsröder, F. Notiz über das Titriren des Zinnsalzes. S. 148.
Misiagiewicz, L. Die Reinigung der Säfte in der Zuckerfabrikation. S. 150.
Riche, A. Untersuchungen über Metall-Legirungen (Forts.). S. 153.
Williams, W. Ueber das Schweissen. S. 163.
Viedt, C. H. Ueber Anilintinten. S. 167.
Scheurer, Alb. Berlinerblau auf Geweben mit Hilfe einer alkalischen Lösung von weinsaurem Ammoniak befestigt. S. 170.

III. Journal für praktische Chemie.

(Bd. VIII, Heft 10.)

Kolbe, H. Chemischer Rückblick auf das Jahr 1873. S. 417.
Derselbe. Zur Erinnerung an Ludwig Glutz. S. 426.
Derselbe. Zur Erinnerung an Justus von Liebig. S. 428.
Stohmann. Liebig's Beziehungen zur Landwirthschaft. S. 458.
Neubauer. Liebig's Beziehungen zur Thierchemie. S. 476.

(Bd. X, Heft 5 und 6.)

Weddige, A. Ueber Cyankohlensäure, deren Aether und Derivate derselben. S. 193.
Schwarze, Felix. Ueber Phenyläther geschwefelter Phosphorsäuren. S. 222.
Lössner, Linné. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rhodankalium in alkoholischer Lösung. S. 235.
Schleich, G. Ueber die Harnstoffbestimmung mittelst unterbromigsauren Natrons. S. 261.
Hüfner, G. Schnelle Darstellung von Glykocholsäure. S. 267.
Zeller, A. Zur Darstellung des Glykols. S. 268.
Zeller, A., und Hüfner, G. Eine neue Darstellungsweise des Glykols. S. 270.
Fittig, Rudolf. Notiz über die Zusammensetzung des wasserhaltigen glykolsauren Calciums. S. 271.

IV. Archiv der Pharmacie.

(Bd. II, Heft 2, 3, 4; August, September, October.)

Fleischer, E. Ueber die Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart verschiedener Basen und Säuren. S. 97.
Reichardt, E. Darstellung jodsaurer Salze und der Jodsäure. S. 109.
Weppen, H. Zum Nachweis von Veratrin und Morphin. S. 112.
Leiner, Ludwig. Stilvolle und stillose Einrichtung der Apotheken. S. 116.
Bender, R. Chemische Untersuchungen eines Präparats aus den Früchten der Rosskastanie. S. 121.
Reichardt, E. Brüchiges Platin. S. 123.
Jehn, C., und Reichardt, E. Bestimmung der Thonerde durch Fällung mit Borax. S. 125.
Calmberg, K. Prüfung des Pfefferminzöls mit Jod. S. 127.
Wittstein. Ueber die Prüfung von Blutflecken. S. 128.
Christel, G. Arsengehalt des Tecturpapiers. S. 131.
Hoffmann, E. Ferrum oxydatum saccharatum solubile. Eisenzucker — Eisenglycerin. S. 134.
Heintz, E. Praktische Notizen. S. 139.

Digitized by Google

Biltz, E. Ueber Arzneimittelprüfungen (Fortz.). S. 144.
Flückiger, F. A. und Buri E., Beiträge zur Kenntniss des Kosins. S. 198.
Finkelnburg. Zu Dr. Vohl's Bemerkungen, betreffend das Finkelnburg'sche Reagens auf excrementielle Farbstoffe. S. 205.
Schuttleworth. Die Darstellung von Hydrarg. bijod. rubrum. S. 208.
Reichardt, E. Alkoholische Gährung des Milchzuckers und der Milch. S. 210.
Bauer, Harry R. Ueber eine Verbindung des Coniins mit Jod. S. 214.
Alménn, Aug. Ueber die Aufbewahrung von Infusen, Decocten und Nahrungsmitteln unter Baumwolle. S. 217.
Hanbury, Daniel F. R. S. Ueber einen eigenthümlichen Kampher aus China. S. 235.
Plowman, Sidney. Ueber die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Ngai-Kamphers. S. 237.
Planchon. Der Unterricht in der Materia medica des Pflanzenreichs. S. 242.
Howie, W. L. Ueber Verfälschung der Rhabarber, des aromatischen Kreidepulvers und des Senfs mit Curcuma. S. 251.
Green. Ueber die Schwammfischerei an der tunesischen Küste. S. 256.
Bauer, Harry R. Ueber Verbindungen mehrerer Alkaloïde mit Jod. S. 289.
Reichardt, E. Porphyr und Kaolin. S. 310.
Rump. Neue Studien über das Chloroform. S. 318.
Derselbe. Ueber Chloroform, zur Warnung. S. 323.
Jehn, C. Färbung des Chloralhydrats durch Pfefferminzöl. S. 326.
Derselbe. Löslichkeit des Chloralhydrats. S. 328.
Shorting. Bismuth. subnitric. S. 328.
Derselbe. Succ. liquirit. dep. S. 331.
Scheitz, E. Ueber eine Untersuchung von Rothwein. S. 331.
Derselbe. Ueber eine Bildung von schwefligsaurem Ammoniak. S. 332.
Sarrazin. Lupulin als Medicament. S. 333.
Scheer, E. Ueber die Knollen von *Flüggea japonica*. S. 335.

V. Comptes rendus.

(No. 18.)

Boisbaudran, Lecoq de. Réponse à une note récente de M. Gernez sur la sursaturation. S. 1074.
Delachanal et Mermet. Lampe à sulfure de carbone et bioxyde d'azote; son application à la photographie. S. 1078.
Dastre et Morat. De la nature chimique des corps, qui dans l'organisme, présentent la croix de polarisation. S. 1081.

VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 10.)

Debray. Sur la dissolution des sels hydratés. S. 433.
Thiercelin. Extraction de l'iode des phosphates de chaux fossiles. S. 435.
Berthelot. Sur les carbures pyrobenzéniques et sur le chrysène. S. 437.
Berthelot. Sur la préparation de l'acide formique cristallisable. S. 440.
Berthelot. Sur l'acétate d'ammoniaque. S. 440.
Berthelot. Sur les acétates de cuivre et d'argent. S. 441.
Bourgoin. Préparation et propriétés de l'acide dioxymaléique. S. 443.
Bourgoin. Sur l'isomérie du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé. S. 444.

VII. Journal of the Chemical society.

(November.)

Schorlemmer. On Methyl-hexyl Carbinol. S. 1029.
Wright. On the action of organic acids and their anhydrides on the natural alkaloids. S. 1031.
Pierce. On the physiological action of the Morphine and Codeine derivatives described in the paper before. S. 1043.

Digitized by Google

VIII. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer. Jahrgang 1874.

(No. 45—48.)

Ledebur. Dichter Eisenguss.

Blömeke, C. Die neue Aufbereitungsanstalt auf der Blei- und Zinkerz-Grube Perm bei Ibbenbühren in Westphalen.

Burkart. Das amerikanische Institut der Bergwerks-Ingenieure und der erste Band seiner Verhandlungen.

Abegg. Anwendung der elektrischen Zündung beim Schachtabteufen.

Knappert. Unterirdische Wasserhaltungsmaschinen.

Ros. Röhrentorfmaschine.

Miazek. Produkte der Pribramer Blei- und Silberhütte.

Patera's Quecksilbergewinnungsmethode.

Ueber die Verbreitung des Danksofens.

Foster. Anwendung des Steinmörtels (Concrete) zur Herstellung von Wasserleitungen und Gräben auf dem Oberharze.

Hartmann, H. Reiseskizzen aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Peters, D. E. Die Mount-Lincoln-Schmelzwerke zu Dudley in Colorado.

Notizen. Benecke's Haartreibriemen. Steinkohlenproduktion Schonens. Nachahmung von Belleville-Kesseln. Vorster, Funktionen des Gloverthurmes. Vohl, Transport der concentrirten Schwefelsäure. Bolzano's Schüttelrost. Cloëz, Kohlenwasserstoffe aus Gusseisen. Stockmann, über Phosphorbronze. Kab's Löthrohr. Combinirter Feuerrost für Braunkohlenfeuerung der Saline Ebensee. Bode, über Walter's Röstofen für Kiesgraupen. H. v. Waldegg, über Ursachen der Brüche bei Gussstahlschienen. Moreau's transportabler Vercokungsofen. Barthel, Geschichtliches über das Bessemern. Verbesserte Petroleum-Gewinnung in Galizien. Diamanten in der Oberlausitz.

Besprechungen. Schönflies, Berechnung der Dampfkesselanlagen. Zeuner, die Schiebersteuerungen. Hrabak, zum theoretisch-praktischen Studium der durch einfach wirkende Maschinen bethätigten Pumpwerke. Gallenkamp, Elemente der Mathematik. Sievers, Uebersichtskarte der Berg- und Hüttenwerke im Oberbergamts-Bezirke Dortmund. Bolley's Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen.

Correspondenz. Turley, Muthungsrecht auf Steinkohlen in Schweden.

Berichtigung:

No. 16. Seite 1486, Zeile 6 v. o. lies: „n $(C_5 H_3)$“ statt: „12 $(C_5 H_3)$.“

Nächste Sitzung: Montag, 14. December.

Generalversammlung: Sonnabend, 19. December (Abends 7½ Uhr).

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 14. December 1874.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Nach Genehmigung des Protocolls werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Granville Cole,
Robert M. Morrison, } Universitätslaboratorium,

W. Gans, Chemiker der Berliner Chem. Produkten-Fabrik;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Adolf de Voss, Heuplatz 4, Strassburg i./E.,
Dr. F. Pieschel, Westl. Hauptstr. 45,
Dr. Th. Sachs, Oestl. Hauptstr. 98, } Heidelberg,
W. Pauli, stud. chem., Universitätslaborat. in Göttingen,
Dr. A. Bartels, Petersplatz 5, Würzburg.

Hr. Wichelhaus bringt zur Kenntniss, dass wegen der bevorstehenden Weihnachtsfesttage, an welchen die Druckerei geschlossen bleibt, Manuscripte für das nächste Heft der Berichte ausnahmsweise bis zum nächsten Mittwoch der Redaction eingeliefert werden müsssen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Als Geschenk:

Lorscheid: Lehrbuch der organischen Chemie. Freiburg i./B. 1874.
Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. I. Liefg. 18. (Vom Herausg.)
Krönig: Entwurf eines erfahrungsphilosophischen Systems. Berlin 1874. (Vom Verf.)
Tageblatt der 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Breslau. 1874.
W. Koerner: *Studj sull'isomeria delle cosi dette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio.* (Separatabdruck aus *Gazetta chimica*; vom Verf.)
F. Tieftrunk: Die Gasbeleuchtung. Stuttgart 1874. (Vom Verf.)
Erlenmeyer: Ueber den Einfluss des Freiherrn Just. v. Liebig auf die Entwickelung der reinen Chemie. (Denkschrift d. K. Bayr. Akad. d. Wissensch.)
Polytechnisches Notizblatt. No. 22, 23. (Vom Herausg. Hrn. Böttger.)

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt. No. 47, 48, 49.
Deutsche Industriezeitung. No. 48, 49, 50.
Journal für praktische Chemie. Bd. X. Heft 7 u. 8 (No. 17 u. 18).

Digitized by Google

Sitzungsberichte der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Wien. März, April.
Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt. Juli, Aug., Septbr.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 14.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 9. u. 10.
Maandblad voor Natuurwetenschappen. 5e Jaarg. No. 1.
Bulletin de la Société chimique de Paris. No. 11.
Revue hebdomadaire de Chimie. No. 41—44.
Revue scientifique. No. 22, 23, 24.

Von der Buchhandlung:
Polytechnisches Journal von Dingler. Heft 3, 4.
Comptes rendus. No. 20, 21, 22.

Mittheilungen.

478. Hans v. d. Planitz: Einwirkung von Salzsäure auf Blei-Antimon-Legirungen.

(Eingegangen am 2. December.)

Bei ausgedehnten Untersuchungen über die Einwirkung von Salzsäure auf Blei-Antimon-Legirungen traten äusserst merkwürdige Veränderungen zu Tage, die bis jetzt der Beachtung entgangen zu sein scheinen.

Zu meinen Versuchen verwandte ich ein sehr weiches Blei, das ich mit so viel Antimon zusammenschmolz, dass die Legirungen ½, 1, 2, 5, 10 und 20 pCt. Antimon enthielten.

Um die Säuren auf eine gleich grosse Metalloberfläche der Legirungen einwirken zu lassen, wurde den Versuchsstücken möglichst dieselbe Form gegeben, und zwar die rechtwinkliger Platten von 6 cm. Länge, 2½ cm. Breite und ¼ cm. Dicke.

Bei einer Versuchsreihe waren die Platten ganz in der Säure untergetaucht, bei einer anderen nur zum Theil, so dass sie theilweise mit der Luft in Berührung waren.

Auf diese so dargestellten Legirungen liess ich nun reine conc. Salzsäure in der Kälte einwirken. Sogleich nach dem Einbringen der Platten in die Salzsäure trat Gasentwickelung ein; sehr langsam war dieselbe bei reinem Blei, stärker aber bei dem antimonhaltigen, und zwar um so lebhafter, je höher der Gehalt an Antimon war. Der sich entwickelnde Wasserstoff enthielt bei antimonhaltigem Blei Antimonwasserstoff. Die Gasentwicklung ist bei den antimonreicheren Legirungen in den ersten 2—3 Tagen besonders lebhaft.

Nach 8—14 Tagen trat nun eine auffallende Erscheinung ein, und zwar am deutlichsten bei der antimonreichsten Legirung. An der Platte zeigte sich nämlich an jeder Kante ein Einschnitt, der immer deutlicher hervortrat. Dabei wurden die Versuchsstücke volu-

Digitized by Google

minöser, und es lösten sich von denselben an den vier schmalsten Flächen vier Prismen ab, und zwar bei der 20procentigen Legirung nach ungefähr drei Wochen. Hierbei zeigte der Rest der Legirung eine bedeutende Zunahme in der Dicke, so dass sie bei einzelnen Platten das 4—5 fache der ursprünglichen Dicke betrug, zugleich hatten die Legirungen ihr Aussehen geändert, sie zeigten auf der Oberfläche glänzende Schuppen von Chlorblei.

Bei noch längerem Verweilen der Platten in der Salzsäure theilte sich endlich jede in zwei Platten nach der Spaltfläche, welche durch die Kanten ging, die durch die Abspaltung der Prismen in der Mitte der Dicke der ursprünglichen Platten entstanden waren. Bei der antimonreichsten Legirung trat diese Erscheinung 8 Tage nach der Abspaltung der Prismen ein. Die Platten waren mürbe, ja zerreiblich geworden, und enthielten Chlorblei durch die ganze Masse hindurch.

Derselbe Vorgang zeigte sich bei den antimonärmeren Legirungen, z. B. bei denen mit 5 und 2 pCt., nur bedeutend langsamer, bei denen mit 1 und $\frac{1}{2}$ pCt. Antimon haben nach dreimonatlicher Einwirkung der Salzsäure nur die Prismen deutlicher sich zu bilden begonnen, eine Lostrennung derselben ist aber noch nicht erfolgt. Bei reinem Blei aber ist von einer solchen Erscheinung noch nichts zu bemerken, obwohl sich die Oberfläche desselben mit Chlorblei überzogen hat, auch eine bedeutende Volumenzunahme ist nicht eingetreten. Wird übrigens Luftzutritt zum Blei gestattet, die Bildung von Chlorblei also erleichtert, so zeigt sich auch am reinen Blei nach Monaten deutlich der Beginn der Spaltung.

Das Antimon begünstigt also wohl das Eintreten jener physikalischen Erscheinung, weil es durch seine Verwandtschaft zum Wasserstoff der Salzsäure die Bildung von Chlorblei befördert, und durch sein theilweises Entweichen als Antimonwasserstoff die Masse poröser macht.

Die Erklärung der regelmässigen Spaltung aber muss ich competenterer Seite überlassen, vielleicht dass sie ein Licht auf die Erscheinung der Spaltbarkeit der Minerale wirft.

Weitere Untersuchungen in dieser Richtung, die theils noch nicht vollendet, behalte ich mir vor nächstdem zu veröffentlichen.

---

479. C. Büchner: Notiz über Schwefelsäurefabrikation.

(Eingegangen am 2. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In dem 9. Hefte dieser Berichte veröffentlichte Hr. W. Hasenbach Einiges über Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure.

Digitized by Google

Genannter Herr sagt: die Tabelle, die Gerstenhöfer für die Werthbestimmung der Nitrose auf Grund der Titrirung mittelst saurem chromsaurem Kali giebt, ist nicht richtig, und sind die Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen jedenfalls eine Auflösung der bekannten Kammerkrystalle, Untersalpetersäure und nicht salpetrige Säure. Da wir uns hier, in dem Etablissement des Hrn. E. Seybel in Liesing bei Wien, bereits längere Zeit mit demselben Gegenstand befassen, so habe ich auch laut Angabe des Hrn. Hasenbach die Nitrose nach der Methode Sievert Harcourt untersucht und ihr Verhalten gegenüber Ammoniak bestimmt.

Folgende Analysen, deren ich noch eine grössere Anzahl hinzufügen könnte, überzeugen mich, dass die Tabelle von Gerstenhöfer nicht falsch ist, weil dieselbe zu wenig angiebt, sondern eher unrichtig genannt werden könnte, weil die Spuren von Salpetersäure, welche oft in der Nitrose enthalten sind, bei der Titrirung mittelst doppelt chromsaurem Kali nicht berücksichtigt werden.

Dass Salpetersäure oft in der Nitrose enthalten ist. hat bereits Winkler quantitativ nachgewiesen.

I. 10 CC. Nitrose wurden langsam in eine Auflösung von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen absolut freien übermangansauren Kalis gegossen und erst nachher alkalisch gemacht. Durch directe Einwirkung von Nitrose auf Kalilauge, wie es Hr. Hasenbach angiebt, gelang es mir nicht, ohne Verluste zu arbeiten. Die Lösung wurde mit Zink und Eisenfeile fünf Stunden lang gekocht, und das übergehende Ammoniak in Normalsäure aufgefangen.

Es wurden 8.3 CC. Normalschwefelsäure gesättigt, und entspricht dieses 0.1162 Gr. N oder 4.15 pCt. Salpeter.

II. 16.8237 Gr. Nitrose wurden wie oben behandelt, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und als Platinsalmiak gewogen.

Erhalten wurden 1.7878 Gr., und berechnet sich hieraus der Gehalt an Salpeter zu 4.04 pCt.

III. 20 CC. der von Gerstenhöfer angegebenen Lösung von doppelt chromsauren Kali wurde mittelst Nitrose titrirt. Gebraucht wurden 9 CC.

Es berechnet sich hieraus der Salpeter zu 4.18 pCt. oder wie die Tabelle angiebt 4.40 pCt. (95 procentiger Salpeter).

IV. 8.085 Gr. Nitrose wurde mit ch. r. schwefelsaurem Ammoniak erhitzt und der Stickstoff gemessen.

Erhalten wurden 96 CC. N (bei 12° C. und 746^{mm} Bar.), und berechnet sich hieraus der Stickstoff zu 0.113343 Gr.

Nach der Gleichung

$$N_2O_3 + 2NH_3 = 2N_2 + 3H_2O$$

gehört also die Hälfte der salpetrigen Säure an, und entspricht dieses 0.3369 Gr. $NaNO_3$ oder einem Procentgehalt von 4.16 pCt.

Digitized by Google

Folgende Analysen dienen zur Bestätigung, dass die Tabelle von Gerstenhöfer als vollständig richtig zu betrachten ist.

Nitrose.	Tabelle Gerstenhöfer 95 pCt. = 100 pCt.	Bestimmungen Sievert Harcourt.	Stickstoff.
I.	6.06	5.75	5.74	5.69
II.	5.28	5.01	4.96	4.96
III.	4.40	4.15	4.15	4.16
IV.	3.44	3.26	3.18	3.30.

Die Methode nach Sievert Harcourt liefert sehr schöne Resultate, ist jedoch wegen der vielen Zeit, welche eine Bestimmung in Anspruch nimmt, für technische Zwecke nicht geeignet. Eine richtige Bestimmung nach dieser Methode nimmt, wenn man das Ammoniak als Platinsalmiak wiegt, 12 Stunden und bei Titrirung 3 bis 6 Stunden in Anspruch.

Nach 4 Stunden war in dem Destillat des zweiten Kolbens, welcher aus Vorsicht eingeschaltet wurde, noch Ammoniak nachzuweisen.

Wir haben also in der Gerstenhöfer'schen Methode eine nicht allein vollständig richtige, sondern auch eine Methode, welche wegen ihrer ausserordentlich schnellen Ausführbarkeit von grösster Wichtigkeit ist.

Wenn man die von Hrn. Hasenbach gefundene Menge Stickstoff 220 CC. (bei 14° C. und 732^{mm} Bar.) nach derselben Gleichung ausrechnet, bekommt man eine Zahl, welche mit dem Gehalt an Salpeter nach Gerstenhöfer vollständig übereinstimmt.

Bezüglich der von Hrn. Hasenbach angegebenen Verluste an Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, welche in der Kammersäure enthalten sind, bemerke ich nur, dass, wenn die Bodensäuren der Hauptkammern so salpetrig sind, dass man dies sogar quantitativ bestimmen kann, wie es von Hrn. Hasenbach in der Heufelder Säure gemacht worden ist, die meisten Schwefelsäurefabrikanten wohl dafür den zweiten von Hrn. Hasenbach anerkannten Grund: fehlerhafte Leitung des Betriebs, hauptsächlich ansehen werden.

Bei einer guten Einrichtung ist es nicht nothwendig, dass die Bodensäuren der Hauptkammern salpetrig sind, und ist es uns bei richtigem Gang der Kammern nicht möglich, Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen auch nur qualitativ darin nachzuweisen. Ich habe keine Kammersäure auf die Weise wie Hr. Hasenbach untersucht, da es mir genügte, einen vergleichenden Versuch zwischen unseren Säuren und einer wie die Heufelder dargestellten Säure zu machen.

Ich bin zur Ueberzeugung gelangt, dass bei der hiesigen mehr als doppelt so grossen Production an concentrirter Schwefelsäure kein Procent des verbrauchten Salpeters auf diese Weise verloren geht.

Der Salpeterverbrauch von circa 1.1 Pfd. pro 1 Ctr. concentrirter Schwefelsäure, wie solchen Hr. Hasenbach bei seinen Kammern an-

Digitized by Google

giebt, ist günstig zu nennen, obgleich bei mir bekannten viel besseren Resultaten doch nie die Bodensäuren salpetrig waren.

Letzteres ist besonders hervor zu heben, weil die Kammern, Bleipfannen und Platinapparate unnöthig angegriffen werden, respective zur Verhinderung der Zerstörung entsprechende Quantitäten schwefelsaures Ammoniak nothwendig werden.

Meiner Ansicht nach sind die Hauptverluste, eine gute Einrichtung vorausgesetzt, zu suchen in

1. ungleichmässiger Arbeit;

2. plötzlicher Veränderung in der Zusammensetzung der Eintrittsgase, durch Stürme oder sonstige Elementarereignisse hervorgebracht, und

3. der Einwirkung von heisser schwefliger Säure auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, wie Hr. Vorster in seiner sehr schönen Arbeit (Dingler's Journal) nachgewiesen hat.

Leider sagt Hr. Vorster bei der Constatirung der Verluste am Gloverthurm nicht, wie viel Procent Sauerstoff in seinen Austrittsgasen enthalten waren, bei dem Gehalt seiner Eintrittsgase an schwefliger Säure zu 8.1 pCt.

Die Zusammensetzung der Gase ist abhängig von der Art des Rohmaterials.

Bei Verarbeitung von Schwefel kann man aus dem Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 leicht den Gehalt der Austrittsgase an O berechnen.

Röstet man aber Schwefelkiese ab, so werden, wenn die Eintrittsgase 9.29 Vol. SO_2, die Austrittsgase noch 5 pCt. O enthalten, vorausgesetzt, dass chemisch reines Zweifachschwefeleisen angewendet wurde.

Natürlich werden diese Zahlen durch die Qualität des Kieses corrigirt, und erlaubt z. B. der bei uns angewandte Kies als höchsten Procentsatz 7 bis 7.5 pCt. SO_2, wo dann die Austrittsgase noch 5 bis 6 pCt. O zeigen. Arbeiten wir hier mit einem höheren Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 als 7 bis 7.5 pCt., so haben wir durch zu weit gehende Reaction auch ohne Gloverthurm bedeutende Verluste an Salpeter.

Bei Verarbeitung von Laming'scher Masse ist eine theoretische Berechnung für die Zusammensetzung der Gase unmöglich, und ist man darauf angewiesen, um eine rationelle Kammerführung zu erzielen, sein Hauptaugenmerk auf die Austrittsgase, respective deren Gehalt an Sauerstoff, zu richten.

Durch die vorzügliche Reich'sche Methode zur Prüfung der Eintrittsgase und den Apparat von Winkler zu Sauerstoffbestimmungen sind wir im Stande, uns auf so schnelle Weise von der richtigen Zusammensetzung der Gase zu überzeugen, dass Verluste an Salpeter

Digitized by Google

durch unrichtige Zusammensetzung der Gase nur dann vorkommen können, wenn die oftmalige Untersuchung der Gase ausser Acht gelassen wird.

Die Verluste durch Nichtabsorption im Gay-Lussac'schen Apparat sind bei richtigem Gang so gering, dass dieselben vollständig unberücksichtigt werden können.

Bezüglich der nothwendigen Volumina N_2O_3, welche bei richtigem Gang der Kammern und normalem Gehalt der Eintrittsgase an SO_2 in den Austrittsgasen enthalten sein müssen, behalte ich mir weitere Mittheilungen vor.

Liesing, November 1874.

---

480. M. Jaffe: Ueber einen neuen Bestandtheil des Hundeharns.
(Eingegangen am 5. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch die folgende Mittheilung möchte ich die Aufmerksamkeit der Fachgenossen einer bisher unbekannten, stickstoffhaltigen Verbindung zuwenden, welche ich vor Kurzem als regelmässigen Bestandtheil in dem Harn eines Hundes antraf und aus demselben in der bedeutenden Quantität von 2--3 Grm. pro Tag isoliren konnte. Leider wurde die Untersuchung dieser Substanz, die in chemischer und physiologischer Beziehung wichtige Resultate zu versprechen schien, durch einen unglücklichen Zufall plötzlich unterbrochen; kurze Zeit, nachdem ich begonnen, das so reichlich gelieferte Material zu sammeln und bevor ich noch angefangen hatte, den Gesammtstoffwechsel des merkwürdigen Thieres zum Gegenstand eingehender Beobachtungen zu machen, ist mir der Hund eines Tages entflohen und trotz aller Nachforschungen verloren geblieben. — Ich habe seitdem die neue Substanz im Harn von 8 oder 9 anderen Hunden vergeblich gesucht und auch im menschlichen Urin nicht auffinden können.

Das entlaufene Thier — ein junger Pudel — hatte mehrere Wochen zu Fütterungsversuchen mit Paranitrotoluol gedient, über welche ich in einer besonderen Mittheilung berichten werde; es lag deshalb nahe, den neuen Körper für ein pathologisches Stoffwechselprodukt zu halten; ja ich meinte anfangs, es mit einem Derivat des Nitrotoluols selbst zu thun zu haben, bis die nähere Kenntniss seiner Eigenschaften mich von der Unmöglichkeit dieser Annahme überzeugte. — Gleichwohl konnte das Auftreten des abnormen Produktes von irgend welcher durch die Nitrotoluolfütterung hervorgerufenen krankhaften Störung herrühren, und ich zweifelte lange Zeit hindurch so wenig an einem derartigen Zusammenhang, dass ich nach Beendigung jener Fütterungsversuche das völlig zur Norm zurückgekehrte Thier unbeachtet liess und mich um seinen Harn nicht weiter kümmerte. Wie sehr be-

Digitized by Google

dauerte ich aber diese Unterlassung, als ich etwa ¼ Jahr später bei einer zufälligen Untersuchung des Harns zu meiner grössten Ueberraschung die in Rede stehende Verbindung wieder antraf und nun Tag für Tag in annähernd gleichen Quantitäten gewinnen konnte; bis zur Flucht des Thieres, die 6 Tage später erfolgte, sammelte ich noch über 10 Grm.; aber das kostbare Material der vorangegangenen 3 Monate hatte ich, ohne es zu wissen, verloren.

Das Thier war damals vollkommen gesund; die letzten Nachwehen der Nitrotoluolfütterung, welche überhaupt nur sehr geringfügige Krankheitserscheinungen zur Folge hatte, waren seit Monaten spurlos verschwunden; ebenso lange war das Thier zu keinem Versuche benutzt, vollkommen unbehelligt geblieben und erfreute sich bei reichlicher, aus Pferdefleisch und Küchenabfällen bestehender Nahrung eines ungetrübten Wohlseins und grosser Munterkeit; kurz es zeigte, abgesehen von der Anomalie seines Harns ein in jeder Beziehung normales Verhalten. — Es kann daher das Auftreten des neuen Körpers keineswegs als pathologische Erscheinung gelten und von einem Einfluss des Nitrotoluols um so weniger die Rede sein, als bei mehreren anderen Hunden, die wochenlang damit gefüttert wurden, die merkwürdige Veränderung des Harns nicht auftrat.

Die Darstellung unserer Substanz war ziemlich leicht. Häufig genügte es, den Harn oder seinen alkoholischen Auszug auf dem Wasserbade stark zu concentriren, um beim Erkalten eine allerdings unvollständige Krystallisation zu erhalten, welche von beigemengtem Harnstoff leicht befreit werden konnte.

Es stellte sich heraus, dass die vollständige Ausscheidung durch die Anwesenheit anderer Stoffe gehindert wurde, welche sich aus dem angesäuerten Alkoholextrakt durch Behandlung mit Aether entfernen liessen. Am besten war daher folgendes Verfahren: Der Urin wurde auf dem Wasserbade zum Syrup abgedampft und wiederholt mit heissem Alkohol extrahirt. Von den vereinigten Auszügen wurde nach circa 12—24stündigem Stehen der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) stark angesäuert und mehrmals mit grossen Portionen Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung war der angesäuerte Harnrückstand fast erstarrt zu einem Brei von Krystallen, welche durch Filtriren mit der Bunsen'schen Pumpe von der syrupösen Mutterlauge getrennt, durch Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, dann mit Alkohol von anhaftendem Harnstoff [1]) befreit und durch einmaliges Umkrystallisiren farblos erhalten wurden.

Diese Krystalle bestanden, wie die Untersuchung ergab, aus der

[1]) Die Krystallisationen enthielten stets auffallend wenig Harnstoff, und schien überhaupt der Harnstoffgehalt des den neuen Körper enthaltenden Urins, so weit es sich ohne quantitative Bestimmung beurtheilen liess, erheblich verringert zu sein.

Digitized by Google

Schwefelsäureverbindung des neuen Körpers und wurden zur Isolirung des letzteren in verschiedener Weise behandelt. Entweder löste ich das schwefelsaure Salz in heissem Wasser, fügte vorsichtig Barytwasser hinzu, so lange noch ein Niederschlag erfolgte, und filtrirte noch heiss; beim Erkalten schied sich die Substanz in prachtvollen farblosen Krystallen aus. (Ein Ueberschuss von Baryt ist sorgfältig zu vermeiden, weil man sonst eine nicht krystallisirende, äusserst leicht lösliche Baryumverbindung erhält). Oder ich löste das Sulphat in Ammoniak und fällte die filtrirte Lösung mit Essigsäure. In der einen oder anderen Weise dargestellt genügte einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser, um die Substanz vollkommen rein zu erhalten.

Eigenschaften. Die Verbindung krystallisirt bei langsamer Ausscheidung in farblosen dünnen Prismen, welche oft die Länge eines halben Zolls und darüber erreichen, bei schneller Ausscheidung in feinen Nadeln. Sie enthält Krystallwasser, welches bei 105° C. leicht entweicht, an der Luft ist sie beständig. In kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. In absolutem Alkohol verlieren die Krystalle ihr Wasser, werden trübe und zerfallen. — Bis nahe an ihren Schmelzpunkt können sie erhitzt werden, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, bei 212° bis 213° schmelzen sie unter stürmischer Gasentwickelung zu einem gelblichen Oel, welches beim Erkalten glasig erstarrt.

Die Analysen führten zu der Formel: $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$.

1) 0.3010 (über $H_2 SO_4$ getrocknet) verloren bei 105° — 110° 0.0625 $H_2 O$, i. e. 20.76 pCt.

2) 0.3390 lufttrocken verloren bei 110° 0.0704 $H_2 O$, i. e. 20.76 pCt.

3) 0.3464 verloren bei 110° 0.0716 i. e. 20.66 pCt.

1) 0.2664 bei 110° getrocknet, gaben 0.1015 $H_2 O$ u. 0.5031 CO_2.

2) 0.2773 bei 110° getrocknet gaben 0.5276 CO_2 u. 0.1151 $H_2 O$.

3) 0.2667 gaben 0.5074 CO_2 u. 0.1017 $H_2 O$.

4) 0.2437 gaben 0.4624 CO_2 u. 0.0982 $H_2 O$.

1) 0.3165, mit Kupferoxyd und O verbrannt gaben 55.5 CC N bei 15° C. u. 758 Mm. Hg.

2) 0.2927 gaben 52.5 CC. N bei 16.5° C. u. 761 Mm. Hg.

	Berechnet für $C_6 H_6 N_2 O_2 + 2 H_2 O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_6	72	52.17 pCt.	51.5	51.89	51.88	51.8
H_6	6	4.34 pCt.	4.23	4.6	4.23	4.46
N_2	28	20.22 pCt.	....	20.46	20.88	
O_2	32					
	138					
$2 H_2 O$	36	20.69 pCt.	20.76	20.76	20.66	
	174					

Digitized by Google

Die Verbindung hat einerseits die Eigenschaften einer Säure, sie röthet blaues Lakmuspapier, löst kohlensaures Baryum und bildet mit vielen Oxyden Salze, die zum Theil krystallisiren, deren Untersuchung aber noch zu keinem befriedigenden Resultat geführt hat. Andererseits zeigt sie ausgesprochen basische Eigenschaften; sie geht mit Mineralsäuren gut krystallisirende Verbindungen ein, während sie sich mit den organischen Säuren, Essigsäure, Oxalsäure etc. nicht verbindet.

Das salzsaure Salz, $C_6H_6N_2O_2HCl$ krystallisirt aus heisser concentrirter Salzsäure in feinen Nadeln, die unter dem Mikroskop als rhombische Blättchen erscheinen. Mit Salzsäure ausgewaschen und mehrere Tage über Kalihydrat getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, bildet es eine silberglänzende, luftbeständige Masse, die kein Krystallwasser enthält und selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° keinen Gewichtsverlust erleidet. Das Salz ist in Wasser äusserst leicht löslich, in Salzsäure schwer löslich.

1) 0.3573 bei 110° getrocknet gaben 0.2898 Ag Cl.

2) 0.4163 bei 110° getrocknet gaben 0.3387 Ag Cl.

	Berechnet für $C_6H_6N_2O_2HCl$.	Gefunden. I.	II.
Cl	20.34 pCt.	20.0	20.12.

Das salpetersaure Salz, $C_6H_6N_2O_2,HNO_3$ ist von allen Verbindungen die am meisten charakteristische und wegen seiner Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure und seiner eigenthümlichen Krystallform ganz besonders zur Erkennung des neuen Körpers geeignet. Man erhält es aus wässrigen Lösungen des letzteren auf Zusatz von Salpetersäure als weissen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop betrachtet aus sichelförmig gebogenen, an ihren Enden wie gefranzt oder zernagt aussehenden Blättchen besteht. Häufig sind mehrere solcher Blättchen zu kreuz- oder rosettenförmigen Aggregaten vereinigt. Ab und zu, namentlich bei langsamer Ausscheidung aus heisser Lösung, begegnet man auch wohl aus gebildeten rhombischen Blättchen.

In verdünnter Salpetersäure ist das Salz, wie bemerkt, sehr schwerlöslich, fast unlöslich, ebenso in Alkohol; in Wasser ist es leicht löslich. Beim Auswaschen mit Wasser oder Alkohol scheinen die Krystalle etwas HNO_3 zu verlieren; für die Analyse wurden sie daher mit verdünnter HNO_3 gewaschen und alsdann über Kalihydrat bis zu constantem Gewicht stehen gelassen. So dargestellt können sie bei 110° und darüber ohne Gewichtsverlust getrocknet werden; sie sind wasserfrei. Bei raschem Erhitzen verpufft das Salz unter Entwickelung rother Dämpfe.

1) 0.3170 (nach Vermischung mit viel gepulvertem Cu O in einem

Digitized by Google

einseitig zugeschmolzenen Rohr verbrannt) gaben 0.4199 CO_2 und 0.1088 H_2O.

2) 0.2423 bei 105° getrocknet gaben mit CuO und metallischen Cu verbrannt 44 CCN bei 16.0° C. und 747.3 Mm. Hg.

Berechnet für $C_6H_6N_2O_2HNO_3$.		Gefunden.
C	35.82 pCt.	36.12 pCt.
H	3.48 -	3.84 -
N	20.89 -	20.8 -

Das schwefelsaure Salz $(C_6H_6N_2O_2)_2H_2SO_4$, krystallisirt aus heisser verdünnter Schwefelsäure in mikroskopischen Nadeln und Blättchen, ebenfalls wasserfrei. Nur einmal erhielt ich die Verbindung in fast zolllangen atlasglänzenden Nadelgruppen, die beim Auswaschen trübe wurden und zerfielen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer, in Alkohol unlöslich. Beim Auswaschen scheinen die Krystalle etwas Säure zu verlieren, daher die Analysen stets etwas zu niedrige Zahlen ergaben.

1) 0.4224, bei 120° getrocknet gaben 0.2476 $BaSO_4$,
entsprechend 24.6 pCt. H_2SO_4.

2) 0.3234 gaben 0.1883 $BaSO_4$,
entsprechend 24.48 pCt. H_2SO_4.
Die Formel verlangt 26.2 pCt. H_2SO_4.

Was die Constitution des neuen Körpers betrifft, so wage ich es noch nicht, irgend eine Vermuthung auszusprechen, da die wenigen Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt, bisher zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben. Hoffentlich bin ich bald in der Lage, Weiteres über den Gegenstand berichten zu können.

Königsberg i. Pr., December 1874.

---

481. M. Jaffe: Ueber das Verkalten des Nitrotoluols im thierischen Organismus.

(Eingegangen am 5. December.)

Im Anschluss an toxicologische Untersuchungen über das eminent giftige Nitrobenzol schien es mir von Interesse, die Wirkung des Nitrotoluols auf den thierischen Organismus kennen zu lernen und namentlich zu erfahren, ob die drei isomeren Modificationen dieser Verbindung entsprechend ihren chemischen Eigenschaften ein verschiedenes Verhalten zeigen würden. Allem Anschein nach musste das flüssige (1.2) Nitrotoluol, weil es durch Oxydationsmittel schwerer angegriffen wird, dem Thierkörper weit verderblicher sein als die leichter oxydirbare Para- und Metaverbindung, von denen auf Grund

Digitized by Google

analoger Erfahrungen zu erwarten war, dass sie durch Umwandlung in die entsprechenden, dem Organismus unschädlichen Nitrobenzoësäuren [1]) eine Abschwächung ihrer Giftwirkung erfahren dürften. Dieser Voraussetzung entsprechen die Resultate meiner bisherigen Untersuchung. Allerdings habe ich mich bis jetzt eingehender nur mit dem Paranitrotoluol beschäftigt, welches ich aus einem käuflichen Präparat durch mehrmaliges Umkrystallisiren leicht rein erhalten konnte; indessen liegen mir auch über das flüssige Nitrotoluol bereits einige Erfahrungen vor, welche mit unserer Annahme in Einklang stehen. Indem ich mir vorbehalte, eine physiologischen Wirkungen der drei isomeren Verbindungen, sobald die Versuche abgeschlossen sein werden, an einem anderen Orte ausführlicher zu besprechen, werde ich mir für heute nur einige Mittheilungen über das chemische Verhalten des Paranitrotoluols im Organismus erlauben.

Das Paranitrotoluol ist bei innerlicher Darreichung für Hunde fast ungiftig. Dosen von 5 Grm. und darüber — von denen allerdings ab und zu etwas durch Erbrechen entleert wird — können täglich oder einen Tag um den andern Wochen lang gereicht werden, ohne andere Erscheinungen hervorzurufen, als solche, welche von einer örtlich reizenden Einwirkung der Substanz auf die Magenschleimhaut herrühren. Die Thiere verlieren den Appetit, magern ab und bekommen häufig mehr oder weniger intensiven Icterus, offenbar durch Fortpflanzung des Catarrhs auf die Schleimhaut der Gallengänge. Von eigentlichen Resorptionswirkungen, z. B. Functionsstörungen im Bereiche des Nervensystems, wie sie das Nitrobenzol erzeugt, wurde niemals die leiseste Andeutung wahrgenommen, und auch die lokalen Störungen, Magencatarrh und Icterus verschwanden in kürzester Zeit, sobald die Fütterungsversuche aufhörten. Dass die Ungiftigkeit des Paranitrotoluols nicht etwa auf mangelhafter Resorption desselben vom Magen aus beruht, bewies die Untersuchung der Faeces, in welchen sich nur Spuren der Substanz wiederfinden liessen; die Untersuchung des Harns lehrte ebenfalls zur Evidenz, dass das Nitrotoluol in reichlichster Quantität resorbirt wird, und dass es nur aus dem Grunde ungiftig ist, weil es im Organismus grösstentheils zu unschädlichen Produkten oxydirt wird.

Zunächst liess sich Paranitrobenzoësäure mit Sicherheit nachweisen. Der alkoholische Auszug des Harns, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether geschüttelt, gab an letzteren reichliche Mengen einer braunen krystallinischen Masse ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle schliesslich schwach gelblich gefärbte Blättchen lieferte. Die

[1]) Die gewöhnliche (1.3) Nitrobenzoësäure wenigstens ist vollkommen ungiftig. Die übrigen waren bisher noch nicht geprüft.

Digitized by Google

Krystalle sind wasserfrei, Nhaltig, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich, in Alkohol und Aether ebenfalls leicht löslich Ihr Schmelzpunkt liegt bei 230—231°, also etwas niedriger, wie der in der Literatur für Paranitrobenzoësäure angegebene, was wohl auf minimalen Verunreinigungen beruht. Bei vorsichtigem Erhitzen im Reagensglas sublimiren sie in gelben breiten Nadeln und Blättchen, bei schnellem Erhitzen tritt Verpuffung ein. Die Analyse gab mit Nitrobenzoësäure übereinstimmende Zahlen:

0.2580 bei 105° getrocknet gaben 0.4726 CO_2 und 0.0726 H_2O.

Berechnet $C_7 H_5 NO_4$.		Gefunden.
C	50.29 pCt.	49.96
H	2.99 -	3.12.

Dass die Nitrobenzoësäure als solche, nicht mit Glycocoll gepaart im Urin auftritt, konnte nach analogen Erfahrungen bei Hunden von vorn herein nicht Wunder nehmen. Auch andere substituirte Benzoësäuren u. s. w. wurden bei Hunden häufig ungepaart gefunden. Es war mir aber auffallend, dass die Quantität der gewonnenen Säure nur einem geringen Bruchtheil des genossenen Nitrotoluols entsprach; für c. 30 Grm. Nitrotoluol, die im Laufe von 14 Tagen mit dem Futter gereicht worden waren, erhielt ich nur 2—3 Grm. Nitrobenzoësäure. Und doch waren in Faeces und Harn nur Spuren unveränderten Nitrotoluols aufzufinden. Es mussten daher noch andere Umwandlungsprodukte vorhanden sein, und in der That gelang es mir, ein solches in relativ beträchtlicher Menge zu isoliren.

Wenn man den mit Aether von der Nitrobenzoësäure befreiten angesäuerten Harnextract mit einem Gemisch von Alkohol und Aether schüttelt, so geht in den Auszug eine cholestrinähnliche Substanz über, die aus sehr dünnen mikroskopischen Tafeln und Blättchen besteht. Trotz oft wiederholter Extraction mit Alkohol-Aether ist aber die Ausbeute nur eine geringe. Dagegen fand sich gewöhnlich eine reichliche Quantität derselben Substanz als krystallinischer Bodensatz in dem syrupösen Harnrückstand ausgeschieden und konnte mittelst der Bunsen'schen Pumpe von der sauren Mutterlauge getrennt werden. Die Krystalle wurden, da sie in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind, nur ganz wenig ausgewaschen, auf Thonplatten getrocknet und mit Alkohol ausgekocht, wobei ein aus unorganischen Salzen bestehender Rückstand ungelöst blieb. Die filtrirte alkoholische Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Brei glitzernder Blättchen, die durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle fast farblos wurden und nach dem Trocknen Perlmutterglanz zeigten. Die Krystalle waren, wie ihr Schmelzpunkt und die Analyse ergab, identisch mit den aus dem Alkohol-Aetherextract gewonnenen; mit diesen vereinigt, betrug ihre Menge 6—7 Grm. für 30 Grm. Nitro-

Digitized by Google

toluol. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass sicher ein beträchtliches Quantum der sehr leicht löslichen Substanz in dem syrupösen Harnrückstand blieb und aus diesem nicht mehr gewonnen werden konnte. — Die weitere Untersuchung der Substanz führte zu dem Resultat, dass sie aus einer Verbindung von Paranitrohippursäure und Harnstoff besteht.

Paranitrohippursaurer Harnstoff.
$CON_2H_4, C_9H_8N_2O_5$.

Die Verbindung krystallisirt in farblosen, schwach perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 179—180° C. unter Gasentwickelung zu einer bräunlichen Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten nicht wieder erstarrt. Bei späterem Erhitzen im Reagensglas entwickeln sich gelbrothe Oeltropfen, ammoniakalisch riechende Dämpfe; dann tritt intensiver Geruch nach bitteren Mandeln, endlich Verkohlung ein. Die Krystalle sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in trockenem Aether fast unlöslich. Sie sind frei von Krystallwasser und können bei 130° und darüber ohne Gewichtsverlust getrocknet werden. Ihre Lösung reagirt stark sauer und giebt bei Behandlung mit Oxyden schön krystallisirende Salze, von denen später die Rede sein wird.

Zu den Analysen diente Material verschiedener Darstellung, theils aus Alkohol, theils aus Wasser umkrystallisirt; sie führten zu der Formel $C_{10}H_{12}N_4O_6$.

1) 0.2950 bei 110° getrocknet gaben 0.4614 CO_2 und 0.1190 H_2O.

2) 0.2960 bei 110° getrocknet gaben 0.4611 CO_2 und 0.1174 H_2O.

3) 0.2884 bei 110° getrocknet gaben 0.4510 CO_2 und 0.1156 H_2O.

4) 0.2746 bei 110° getrocknet gaben 47 CC. N bei 16.0° C. und 755.$_2$ Mm. Hg.

5) 0.2628 bei 110° getrocknet gaben 45.5 CC. N bei 14.0° C. und 758 Mm. Hg.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_6$.	Gefunden. I.	II.	III.
C	42.23 pCt.	42.64	42.46	42.64
H	4.22 -	4.48	4.4	4.45
N	19.7 -	19.81	20.3	—

Kocht man die Substanz mit mässig concentrirter Salzsäure am aufsteigenden Kühler, so beginnt die Lösung nach kurzer Zeit sich zu trüben; es scheiden sich Krystalle aus, deren Menge bei weiterem Kochen zunimmt, nach ca. 1 Stunde ist die Umwandlung beendigt. Die nach dem Erkalten abfiltrirten Krystalle bestehen aus Para-

Digitized by Google

nitrobenzoësäure: schwach gelbliche, bei 231 — 232° C. schmelzende Blättchen (auch hier wurde der Schmelzpunkt stets etwas zu niedrig gefunden), die bei vorsichtigem Erhitzen in gelben Nadeln sublimiren.

0.2484 gaben 0,4534 CO_2 und 0.0743 H_2O.

Berechnet $C_7H_5NO_4$.		Gefunden.
C	50.29 pCt.	49.75
H	2.99 pCt.	3.32.

Die von der Nitrobenzoësäure abfiltrirte saure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Alkohol extrahirt, der alkoholische Auszug abgedampft, in Wasser gelöst und mit Ag_2O erwärmt. Das Filtrat vom Chlorsilber gab mit Alkohol gefällt einen weissen krystallinischen, aus mikroskopischen Blättchen und Täfelchen bestehenden Niederschlag, der durch Auflösen in Wasser und abermalige Fällung mit Alkohol gereinigt und analysirt wurde. Der Silbergehalt stimmt mit dem des Glycocollsilbers überein.

0.1653, bei 105° getrocknet gaben 0.0973 Ag = 58.86 pCt. Ag, Glycocollsilber verlangt 59.3 pCt. Ag.

Ein Theil der Silberverbindung wurde mit H_2S entsilbert; aus dem Filtrat schieden sich beim Eindampfen harte, prismatische Krystalle aus, welche süss schmeckten und mit Kupferoxyd eine in Wasser lösliche und durch Alkohol in blauen Nadeln fällbare Verbindung lieferten. Es war somit Glycocoll sicher nachgewiesen.

Diese Thatsachen machten es zunächst zweifellos, dass in der Verbindung, für welche wir die Formel $C_{10}H_{12}N_4O_6$ gefunden, der Atomencomplex der Paranitrohippursäure enthalten sei, und ich war anfangs geneigt, sie für nichts anderes, wie unreine Nitrohippursäure zu halten, um so mehr, als sie stark sauer reagirte und die aus ihr gewonnenen Salze, die ich alsbald beschreiben werde, genau die Zusammensetzung der nitrohippursauren Salze ergaben. Allein die Unlöslichkeit der Substanz in Aether sprach schon mit grosser Wahrscheinlichkeit dagegen und vollends die unter sich so gut übereinstimmenden Resultate der zahlreichen Analysen schlossen die Annahme einer zufälligen Verunreinigung aus und machten es mir zur Gewissheit, dass ich es mit einer Verbindung von constanter Zusammensetzung zu thun hatte. Ein Blick auf die Formel lehrt, dass nach Abzug der Nitrohippursäure der Atomencomplex des Harnstoffs zurückbleibt:

$$C_{10}H_{12}N_4O_6 = C_9H_8N_2O_5 + CON_2H_4$$

und in der That stellte es sich heraus, dass Harnstoff als solcher in der Verbindung enthalten ist,

Bei einem früheren Versuche bereits hatte ich unter den Spaltungsprodukten mit Salzsäure neben Glycocoll auch Harnstoff gefun-

Digitized by Google

den, welcher nach Ausfällung des Glycocollsilbers aus dem alkoholischen Filtrat durch Behandlung mit H_2S, Eindampfen und Extraction mit Alkohol dargestellt, und nach Ueberführung in die salpetersaure Verbindung analysirt wurde.

0.1616 über Schwefelsäure getrocknet, gab mit CuO und metallischem Cu verbrannt 48 CC. N bei 20.5° C. und 757.0 Mm. Hg.

Berechnet für salpeters. Harnstoff.		Gefunden.
N	34.1 pCt.	33.75 pCt. N.

Durch diesen damals sehr unerwarteten Befund wurde ich zuerst auf die Annahme einer salzartigen Verbindung des Harnstoffs mit Nitrohippursäure geführt, deren directer Nachweis nun leicht gelang. Die Verbindung wurde in Wasser gelöst, mit $BaCO_3$ bis zur Neutralisation versetzt, eingedampft und mit Alkohol extrahirt. — Der Alkoholauszug hinterliess beim Verdunsten Krystalle, welche in ihrem Habitus, ihrem Verhalten beim Erhitzen ganz mit Harnstoff übereinstimmten und mit Salpetersäure eine in den characteristischen Formen des salpetersauren Harnstoffs krystallisirende, schwerlösliche Verbindung gaben, — dass in der That nitrohippursaurer Harnstoff und nichts anderes vorlag, wurde zum Ueberfluss noch durch die synthetische Darstellung bewiesen. — Vermischt man mässig concentrirte Lösungen von reiner Paranitrohippursäure und von Harnstoff in nahezu aequivalenten Mengen, so erstarrt das Gemisch fast augenblicklich zu einem Brei glänzender Blättchen, welche bei 179—180°, also bei derselben Temperatur schmelzen, wie die aus dem Harn isolirte Verbindung, und auch in ihrem sonstigen Verhalten mit dieser übereinstimmen.

Es bleibt noch zu untersuchen, ob die isomeren Nitrohippursäuren und andere substituirte Hippursäuren etc. ähnliche Verbindungen mit Harnstoff eingehen. Es würde sich daraus vielleicht die oben erwähnte Erfahrung erklären lassen, dass man bisher bei Hunden die Paarung gewisser Säuren mit Glycocoll gar nicht oder nur unvollkommen beobachten konnte. In unserem Falle wäre dieselbe ebenfalls vollständig übersehen worden, wenn die Untersuchung, wie es in solchen Fällen üblich, sich nur auf den Aetherextract des Harns beschränkt hätte.

Es mögen nun zum Schluss einige Angaben über die Paranitrohippursäure folgen, die meines Wissens bisher nicht bekannt war.

Die Paranitrohippursäure

wurde aus der Harnstoffverbindung dargestellt, indem dieselbe in das Barytsalz übergeführt, das letztere mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt wurde. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheidet sich die Säure zuerst in öligen Tropfen aus, welche allmälig

Digitized by Google

zu prachtvollen grossen orangeroth gefärbten Prismen erstarren. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen bei 129° C.

In kaltem Wasser ist sie ziemlich schwer, in heissem Wasser (worin sie zuerst schmilzt), Alkohol und Aether leicht löslich.

0.2450 gaben 0.4312 CO_2 und 0.0833 H_2O.

Berechnet für $C_9H_6N_2O_5$.		Gefunden.
C	48.21 pCt.	48.0
H	3.56 pCt.	3.77.

Paranitrohippursaurer Baryt

$(C_9H_7N_2O_5)_2Ba + 4H_2O$

krystallisirt in zolllangen, asbestähnlichen, schwach gelblichen Nadeln. In Wasser, namentlich in heissem, ziemlich leicht löslich. Das Krystallwasser entweicht vollständig bei 120°.

1) 0.4733 lufttrocken verloren bei 120° 0.0534 H_2O = 11.27 pCt. Bei weiterem Erhitzen bis auf 160° trat kein Gewichtsverlust mehr ein.

2) 0.4199 wasserfrei gaben 0.1627 $BaSO_4$ = 22.78 pCt. Ba.

Die Formel verlangt 10.99 H_2O und 23.49 pCt. Ba.

Paranitrohippursaures Silber

$C_9H_7N_2O_5Ag$

aus dem Ammoniaksalz durch Fällung mit $AgNO_3$ dargestellt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose, lange, glänzende Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.. — In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

0.2082 bei 110° getrocknet gaben 0.0678 Ag = 32.5 pCt. Ag.

Die Formel verlangt 32.6 pCt. Ag.

Ich behalte mir vor, auf die Paranitrohippursäure und ihre Verbindungen ausführlicher zurückzukommen.

Königsberg i. Pr., December 1874.

---

482. Karl Heumann: Prioritätsreclamation, die Einwirkung von Silbernitrat auf Kupfersulfür betreffend.

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einem der letzten Hefte (No. 7) von Poggendorff's Annalen berichtet R. Schneider über die Resultate einer Untersuchung, welche sich auf das Verhalten einer Silbernitratlösung zu Kupfersulfür bezieht. In der Meinung, es seien noch keine diesen Gegenstand betreffende Untersuchungen veröffentlicht worden, hat sich R. Schneider der Aufgabe unterzogen, nachzuweisen, dass Kupfersulfür mit Silbernitratlösung übergossen ein Gemenge von Schwefelsilber mit metallischem Silber erzeuge, während das Kupfer in Lösung gehe.

Digitized by Google

Diese Umsetzungsweise habe ich bereits in meiner Abhandlung: „Ueber Bildung und Zerlegung von Schwefelmetallen“ im 173. Bande der Annalen der Chemie u. Pharm. (S. 30) und auch in der Notiz in diesen Berichten VI. (S. 751) nachgewiesen. Die Reaction bezog sich zunächst nur auf das auf nassem Wege in Nadeln krystallisirte Kupfersulfür, wurde aber sofort auch als zutreffend für das auf andere Art dargestellte constatirt.

Ich füge noch bei dieser Gelegenheit hinzu, dass gefälltes Kupfersulfür mit Silbernitratlösung ein graues Pulver liefert, in welchem keine metallglänzenden Theilchen zu unterscheiden sind, weil das metallische Silber sich in sehr feiner Zertheilung befindet, während aus Kupfersulfid durch Glühen im Wasserstrom dargestelltes und somit krystallisirtes Sulfür selbst in gröberen Stückchen durch Silberlösung sofort sehr schönen Silberglanz annimmt. In dem so erhaltenen Produkt lässt sich mit blossem Auge, besser noch durch Lupe und Mikroskop sehr deutlich bemerken, dass Silberplättchen von ziemlicher Ausdehnung, mit schwarzen, amorphen Schwefelsilbertheilchen gemengt, nebeneinander liegen. Metallisches Quecksilber damit gerieben, wurde alsbald dick und teigartig und hinterliess dann beim Verdampfen das aufgenommene Silber in poröser Masse. Der Niederschlag, durch Uebergiessen von Kupfersulfid mit Silbernitratlösung erhalten, gab an Quecksilber nichts ab, wenigstens hinterliessen lange damit geriebene Quecksilberkugeln weder beim Erhitzen metallisches Silber, noch konnte dieses nach dem Auflösen derselben in Salpetersäure durch Reagentien nachgewiesen werden.

Wenn sonach meine Untersuchung ergab, dass durch Uebergiessen von Kupfersulfür mit Silbernitratlösung ein Gemenge von Schwefelsilber mit metallischem Silber erhalten wird, so kann dieser Prozess nur durch die Gleichung

$$Cu_2S + 4AgNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + Ag_2S + Ag_2$$

ausgedrückt werden.

Die von R. Schneider ausgeführte genaue Constatirung der Richtigkeit dieser Gleichung ist mir eine willkommene Bestätigung meiner Angabe.

Darmstadt, Laborat. des Polytechnikums.

---

483. E. Wroblevsky: Synthese des Metaäthyltoluols.

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von C^2H^5Br und von aus gebromten Paratoluidin dargestellten Metabromtoluol mit metallischem Natrium, vollzieht sich die Einwirkung nach zweitägigem Kochen in einem Kolben am Rückflusskühler. Nach dem Abdestilli-

Digitized by Google

des Aethers wurde aus dem Rückstande durch Destillation über Natrium eine bei 154 — 160° siedende Portion abgeschieden.

Das so erhaltene Metaäthyltoluol, $C^6 H^4 (C^2 H^5) CH^3$, ist eine farblose, bei 158 — 159° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.869 bei 20°.

Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes durch ein Gemisch von doppelt chromsaurem Kalium und $H^2 SO^4$ entsteht Isophtalsäure.

Die erhalte Säure war in Wasser sehr schwer löslich und schmolz bei circa 300°. Ihr Bariumsalz löste sich leicht in Wasser und hatte die Zusammensetzung

$$C^8 H^4 O^4 Ba + 3 H^2 O.$$

Es wird hierdurch die Meinung von V. Meyer von der Zugehörigkeit der Oxybenzoësäure zu der Reihe der Isophtalsäure vollkommen bestätigt.

Bei der Einwirkung von $H^2 SO^4$ auf Metaäthyltoluol entstehen gleichzeitig zwei Sulfosäuren, α und β. Das Bariumsalz der α Säure ist in Wasser schwer löslich und bildet grosse, schön ausgebildete Krystalle. Es hat die Zusammensetzung

$$[C^6 H^3 . (C^2 H^5) . CH^3 . SO^3]^2 Ba + 6 H^2 O.$$

Die Mutterlaugen enthalten das leicht lösliche, in kleinen Prismen krystallisirende Bariumsalz der β Sulfosäure

$$[C^6 H^3 (C^2 H^5) CH^3 . SO^3]^2 Ba + 3 H^2 O.$$

Von den übrigen Derivaten werde ich bald berichten. — Die Reaction zwischen $CH^3 . J$ und Bromtoluol vollzieht sich, wie auch V. Meyer angiebt, sehr schwierig. Jedoch hoffe ich, auf diesem Wege das Isoxylol zu erhalten.

---

484. H. Baumhauer: Ueber die Verdichtung bei der Bildung einfacher fester oder flüssiger Verbindungen.

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Bekanntlich ist die Bildung fester oder flüssiger Verbindungen in den meisten Fällen mit einer mehr oder weniger grossen Verdichtung verbunden. Die Summe der Atomvolumina der Bestandtheile ist grösser als das beobachtete Molecularvolum der Verbindung. Dies zeigt sich sehr deutlich bei den Oxyden der meisten leichten Metalle, deren Molecularvolum selbst kleiner ist als das Atomvolum des Metalles allein. Das Molecularvolum des Calciumoxyds z. B. ist 18.1, das Atomvolum des Calciums 25.5. So finden wir für das Strontium und Baryum die entsprechenden Zahlen 26.3 resp. 34.4, und 32.3 resp. 33.4. Auch bei den Schwefel- und Chlorverbindungen sind sehr häufig Contractionen zu beobachten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Digitized by Google

Verbindung.	Bér. Molecularvolum.	Beobachtetes Molecularvol.	Differenz.
$As_2 S_3$	25.8 + 46.8 = 72,6	71.3	1.3
$Sb_2 S_3$	36.4 + 46.8 = 83.2	73.1	10.1
$Bi_2 S_3$	42.4 + 46.8 = 89.2	77.5	11.7
Zn S	9.4 + 15.6 = 25.0	24.3	0.7
Pb S	18.1 + 15.6 = 33.7	31.9	1.8
Hg S	14.7 + 15.6 = 30.3	28.3	2.0
Ag Cl	10.2 + 25.7 (Cl flüssig) = 35.9	25.6	10.3
$Si Cl_4$	11.2 + 102.8 = 114.0	112.0	2.0
$Sn Cl_4$	16.2 + 102.8 = 119.0	114.0	5.0
$Sb Cl_3$	18.2 + 77.1 = 95.3	85.5	9.8

Bei der chemischen Verbindung zweier verschiedener Atome fester oder flüssiger Elemente ziehen dieselben vermöge der zwischen ihnen herrschenden Affinität einander an, und zwar mit gleicher Kraft. Diese Anziehungskraft und der in Folge derselben ausgeübte Druck hat eine Compression der beiden Atome, also eine Verkleinerung der Atomvolumina in der Verbindung zur Folge. Doch werden die beiden Atome verschieden stark comprimirt, da sie im Verhältniss ihrer Dichte dem auf sie ausgeübten Druck ungleichen Widerstand entgegensetzen. Ausserdem hängt die absolute Grösse der Volumverringerung von dem Atomvolumen ab. Ich glaube nun, dass man, ohne allzu sehr von dem wirklichen Verhältnisse abzuweichen, folgende Proportion aufstellen darf:

$$C : C_1 = \frac{V}{S} : \frac{V_1}{S_1}$$

wobei C nnd C_1 die absolute Volumverringerung, V und V_1 die Grösse, und S und S_1 die Dichte (spec. Gewicht) der beiden Atome ausdrücken. Die Summe der Compression beider Atome ist gleich der Differenz des berechneten und des beobachteten Molecularvolumens der Verbindung, wovon das erste mit M, das andere mit M_1 bezeichnet werde:

$$C + C_1 = M - M_1$$

Aus obiger Proportion und Gleichung lassen sich nun C und C_1 berechnen. Man findet:

$$C = V \,.\, S_1 \cdot \frac{M - M_1}{V \,.\, S_1 + V_1 \,.\, S} \;,\; C_1 = V_1 \,.\, S \,.\, \frac{M - M_1}{V \,.\, S_1 + V_1 \,.\, S}$$

Einen relativen Ausdruck für die Grösse der zusammendrückenden Kraft K, also auch wohl für die Affinität zwischen beiden Atomen leitet man aus der genannten Proportion ab. Es ist danach:

$$K = \frac{C \,.\, S}{V} = \frac{C_1 \,.\, S_1}{V_1}$$

oder, indem man für C und C_1 die gefundenen Werthe einsetzt:

$$K = S \,.\, S_1 \cdot \frac{M - M_1}{V \,.\, S_1 + V_1 \,.\, S}$$

Digitized by Google

Im Folgenden sind die obigen Formeln auf mehrere der vorhin angeführten Fälle angewandt.

Für das Schwefelblei, bei welchem $M - M_1 = 1.8$ ist, berechnet sich:

(Schwefel) $C = 1.48$ (Blei) $C_1 = 0.32$ $K = 0.194$.

Hieraus findet man den Verdichtungscoëfficienten des Schwefels für diesen speciellen Fell zu 0.0948, des Bleies zu 0.0177, denn

$$15.6 - 0.0948 \,.\, 15.6 = 15.6 - 1.48 = 14.12$$

und $18.1 - 0.0177 \,.\, 18.1 = 18.1 - 0.32 = 17.78$.

Das Schwefelatom hat im Schwefelblei das Volumen 14.12, das Blei das Volumen 17.78:

$$14.12 + 17.78 = 31.9 \text{ (s. oben)}.$$

In der folgenden Tabelle sind die für Pb S, Zn S und Hg S berechneten Werthe von C (Schwefel), C_1 (Metall), $V - C$, $V_1 - C_1$ und K zusammengestellt:

Verbindung.	C	C_1	$V - C$	$V_1 - C_1$	K
Pb S	1.48	0.32	14.12	17.78	0.194
Zn S	0.59	0.11	15.01	9.29	0.0144
Hg S	1.75	0.25	13.85	14.45	0.229.

In ganz ähnlicher Weise berechnet man dieselben Werthe bei Verbindungen, in welche von den einzelnen Elementen mehr als ein Atom eintritt, wie bei As_2S_3, Sb_2S_3, Bi_2S_3, $SiCl_4$, $SnCl_4$. Für diese Verbindungen sind im Folgenden die betreffenden Zahlen zusammengestellt, wobei C (für S oder Cl) und C_1, $V - C$ und $V_1 - C_1$ sich immer auf ein Atom beziehen:

Verbindung.	C	C_1	$V - C$	$V_1 - C_1$	K
As_2S_3	0.36	0.11	15.24	12.79	0.0473
Sb_2S_3	2.72	0.98	12.88	17.22	0.357
Bi_2S_3	3.28	0.94	12.32	20.26	0.430
$SiCl_4$	0.47	0.11	25.23	11.09	0.0254
$SnCl_4$	1.21	0.15	24.49	16.05	0.0651.

Ich verkenne nicht, dass die obige Betrachtung nur relativen Werth als Versuch, der Frage nach der Contraction bei der chemischen Verbindung fester oder flüssiger Körper näher zu treten, beanspruchen kann. Das Verhältniss ist jedenfalls nicht so einfach, als es oben dargestellt wurde. Selbst wenn die in die Rechnung eintretenden specifischen Gewichte unter gleichen Umständen, z. B. für entsprechende physikalische Zustände (Modificationen) der Körper und bei derselben Temperatur, bestimmt wären, so müsste doch noch der Abstand dieser Temperatur von dem Schmelzpunkte der sich verbindenden Substanzen, und anderseits ihr Abstand von der Dissociationstemperatur der ganzen Verbindung in Betracht gezogen werden. Von dem ersten Punkte hängt die Zusammendrückbarkeit der Körper,

Digitized by Google

von dem zweiten die auf sie wirkende comprimirende Kraft mit ab. Ist aber einmal auch auf diese Verhältnisse in richtiger Weise Rücksicht genommen, so zweifle ich nicht, dass es gelingen werde, für die in den einzelnen Fällen herrschende chemische Anziehungs- resp. Compressionskraft absolute Werthe (etwa in Atmosphären ausgedrückt) zu finden.

---

485. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. December, verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einigen früheren Mittheilungen habe ich versucht, Angaben, welche gegen die Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol gemacht worden waren, zu widerlegen, und ich glaube, dass meine Bemühungen in dieser Hinsicht nicht erfolglos waren. Allerdings bleibt der Beweis der Nichtexistenz eines Körpers stets eine missliche Sache, selbst wenn ein solcher mit Anwendung aller zu Gebote stehenden Mitteln geführt wird, und selbst wenn der Gegner durch ein beredtes Schweigen seine früheren Angaben verläugnet.

Aber auch durch den Beweis der Nichtexistenz eines zweiten Pentachlorbenzols war nur eine Thatsache gegen die Hypothese der Gleichwerthigkeit der Wasserstoffatome im Benzol aus dem Wege geräumt, die Hypothese selbst aber noch nicht bewiesen. Nun habe ich schon im Jahre 1869 einen solchen Beweis zu geben versucht[1]), konnte dies aber nur theilweise, da mir damals sowohl experimentelles wie theoretisches Material fehlte. Diese Lücken kann ich jetzt ausfüllen.

Der Beweis gründet sich auf folgende 4 Punkte:

1. Die Carboxylgruppe in der Benzoësäure vertritt dasselbe Wassarstofftom *a* wie das Hydroxyl im Phenol.
2. In den 3 Oxybenzoësäuren stehen die OH-Gruppen in 3 von *a* und untereinander verschiedenen Wasserstoffatomen *b*, *c* und *d* des Benzols.
3. Die aus den Oxybenzoësäuren gewonnenen Phenole sind untereinander und mit dem gewöhnlichen Phenol identisch, woraus die Gleichwerthigkeit der 4 Wasserstoffatome *a*, *b*, *c* und *d* folgt.
4. Die Gleichwerthigkeit der 2 Wasserstoffatome *e* und *f* mit den übrigen 4 ergiebt sich aus dem früher von mir bewiesenen Satz, dass im Benzol zu jedem Wasserstoffatom 2 mal 2 andere symmetrisch liegen.

1. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich mit Hülfe der bekannten Thatsachen nahezu erweisen, doch habe ich geglaubt bei der Wichtigkeit der Consequenzen, das Postulat über jeden Zweifel erheben zu müssen.

---

[1]) Diese Berichte II, 274.

Digitized by Google

Riche hat zuerst[1]) das Phenylbromid aus Phenol mittelst Bromphosphor dargestellt. Er konnte aber kein reines Product erhalten. Sowohl die Analysen, welche zuviel Kohlenstoff ergaben, als der Siedepunkt 155—166° stimmen nicht mit den Eigenschaften von Brombenzol überein. Später hat August Meyer[2]) in Kekulé's Laboratorium die Darstellung von Neuem unternommen, aber auch er konnte kein Product von constantem Siedepunkt erhalten. Seine Analyse, die mit dem bei 156°.5 siedenden Antheil ausgeführt wurde, gab jedoch gute Zahlen und er steht nicht an, den erhaltenen Körper mit Brombenzol identisch zu erklären, namentlich weil er bei der Nitrirung Verbindungen erhielt, deren Schmelzpunkte übereinstimmten mit denen von Mono- und Dinitrobrombenzol aus Brombenzol.

Mir ist die Reindarstellung von Phenylbromid gelungen, die Schwierigkeit liegt nur in der Trennung vom Phenol, welches dem Product selbst nach dem Schütteln mit Kali beigemengt bleibt. Erst vielfach wiederholte Rectification und oftmaliges Schütteln mit Kali führt zum Ziel, d. h. zu einem bei 154° siedenden Produkt, dessen Analysen mit den von der Formel $C_6 H_5 Br$ verlangten übereinstimmen. Das spec. Gewicht fand ich bei 0° zu 1.519, bei einem nahezu reinen aus Benzol dargestellten Brombenzol zu 1.522. Ich habe mich übrigens damit nicht begnügt, sondern habe, da mir etwa 40 Grm. dieses Körpers zur Verfügung standen, denselben nach Kekulé's Methode in Benzoësäure verwandelt. Die Ausbeute war trotz der Anwendung von feuchter CO_2 keine günstige, immerhin aber genügend, um die Bildung von Benzoësäure ganz sicher zu stellen. Ein Theil des Produktes, durch zweimalige Sublimation gereinigt, wurde in den bekannten Nadeln erhalten und schmolz zwischen 120 und 121°. Ein anderer Theil wurde mit Thierkohle entfärbt, mehrfach aus heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich in fast farblosen, kleinen Nadeln erhalten, wie sie Kekulé beschreibt, welche nach dem Trocknen bei 120.5—121°.5 schmolzen. Nach einer Sublimation schmolzen sie bei 121—122°.

Ich halte hierdurch die sub 1 aufgestellte Behauptung vollständig bewiesen.

2. Beilstein[3]) hat sich das Verdienst erworben, gezeigt zu haben, dass die aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure darstellbaren Benzoësäuren untereinander und mit der gewöhnlichen Benzoësäure identisch sind[4]). Die Carboxyle in diesen beiden Säuren vertreten

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXI, 362.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 220.
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXXXII, 151 und 309.
[4]) Wenn Kolbe neuerdings wieder an eine Verschiedenheit der Salylsäure und der Benzoësäure glaubt, so müssen wir zunächst die Gründe für diese Ansicht kennen, ehe wir sie berücksichtigen.

Digitized by Google

also den oben mit *a* bezeichneten H. Dass dies bei der Oxybenzoësäure auch der Fall ist, folgt aus der Darstellung dieser Verbindung aus Benzoësäure, die bekanntlich nach verschiedenen Methoden (Gerland, Gries und Barth) möglich ist. Die Verschiedenheit der drei Oxybenzoësäuren ist aber dann nach den von Kekulé herrührenden und allgemein adoptirten Ansichten nur dadurch zu erklären, dass die Hydroxyle in denselben drei gegen *a* verschieden gestellte Wasserstoffatome *b*, *c* und *d* vertreten, wodurch die sub 2 gemachte Behauptung ihre Erledigung findet.

3. Um die Identität der Phenole nachzuweisen, war es vor Allem nöthig, die Eigenschaften von reinem Steinkohlentheerphenol festzustellen. Zu diesem Zweck wurde aus der vormals E. Schering'schen Fabrik in Berlin bezogene sog. reine Carbolsäure einer vielfachen systematischen Fractionirung unterworfen und daraus ein vollständig constant siedendes Produkt erhalten, dessen Eigenschaften unten gleichzeitig mit denen der Phenole anderer Herkunft angegeben sind.

Die Phenole aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure sind schon von Gräbe[1]) im fast reinen Zustand durch Zersetzen dieser Verbindungen mit verdünnten Säuren erhalten worden. Auch ich habe mich dieser Reaction bedient, aber mit grösseren Mengen gearbeitet und auf die Reinigung des Produkts, namentlich auf die Trennung vom Wasser, grössere Sorgfalt verwendet als Gräbe, doch stimmen die von mir gefundenen Eigenschaften sehr nahe mit den von ihm angegebenen überein.

Das Phenol aus Oxybenzoësäure ist bisher noch nicht näher bekannt gewesen; allerdings giebt Gerland, der Entdecker dieser Säure, an[2]), dass dieselbe sich beim raschen Erhitzen in Phenol und CO_2 spalte, doch ist diese Reaction nicht zur Gewinnung grösserer Mengen von Phenol anwendbar, da selbst bei starkem und raschem Erhitzen die Oxybenzoësäure fast unverändert destillirt. Auch die Zersetzung durch Säuren führt hier nicht zum Ziel: beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 230° oder rauchender Salzsäure auf 270° war keine Kohlensäureabspaltung zu bemerken. Ich musste mich daher entschliessen, durch Destillation mit Kalkhydrat das Phenol darzustellen. Dazu ist allerdings eine hohe Temperatur erforderlich und eine sogenannte molekulare Umlagerung wird dadurch eher möglich. Diesem Einwurf möchte ich entgegenhalten, dass eine solche Umlagerung auch bei anderen Reactionen nicht ausgeschlossen ist, also auch für die Darstellung der Phenole aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure, bei welcher allerdings die Temperatur von 180° kaum überschritten wird, möglich wäre, dass aber andererseits alle drei Säuren aus Phenol

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXXXIX, 143.
[2]) Ann. Chem. Pharm. XCI, 185.

Digitized by Google

synthetisch gewonnen werden können nach den Methoden von Kolbe und Körner.

Ich stelle nun die Eigenschaften der Phenole verschiedener Herkunft zusammen:

	Siedepunkt.	Schmelzp.
Phenol aus Theer	182°.1	38 — 40°
„ „ Paraoxybenzoës.	182.1 bei 757mm.2	38 — 40°
„ „ Salicylsäure	182.1 bei 757.2	39°
„ „ Oxybenzoësäure	182.3 — 182.5 bei 761mm.3	39°.5

Spec. Gew. bei 46°.	Spec. Gew. bei 56°.
1.0558	1.0463
1.0567	1.0470
1.0560	1.0467
1.0559	1.0476

Ein Zweifel an der Identität dieser Körper kann hiernach wohl nicht bestehen.

4. Die Wasserstoffatome *b*, *c* und *d* liegen zu *a* nicht symmetrisch, denn sonst könnten nach ihrer Vertretung durch Hydroxyl, das Carboxyl in *a* stehend gedacht, nicht drei von einander verschiedene Oxybenzoësäuren entstehen. Da nun aber zwei Paare solcher zu *a* symmetrisch liegender Wasserstoffatome im Benzol existiren [1]), so giebt es noch zwei Wasserstoffatome *e* und *f*, die wenn sie durch OH vertreten sind, in *a* aber immer noch die Carboxylgruppe steht, die Bildung zweier Oxybenzoësäuren veranlassen, identisch mit zwei bereits bekannten Säuren und zwar, wie ich früher bewiesen habe [2]), mit Salicylsäure und Oxybenzoësäure. Daraus ergiebt sich aber die Identität der Phenole, deren OH-Gruppe die Wasserstoffatome *e* und *f* vertreten, mit dem bereits bekannten Phenol und daraus schliesslich der Nachweis, dass dieses Phenol das einzig mögliche ist, also die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol [3]).

Der hier geführte Beweis beruht wesentlich auf unserer allgemeinen Anschauung über die Ursachen der Isomerie und über den Vorgang bei chemischen Reactionen, den wir, sobald es überhaupt mög-

[1]) Ladenburg, Ann. Chem. Pharm. CLXXII, 344.

[2]) Diese Berichte II, 142.

[3]) Erlenmeyer hat in einer kürzlich der königl. bayr. Akad. vorgelegten Abhandlung über die Constitution der Chinone die Ansicht ausgesprochen, es seien Disubstitutionsproducte des Benzols, entstanden durch Vertretung zweier an benachbarten und einfach gebundenen Kohlenstoffatomen liegenden Wasserstoffatomen unwahrscheinlich. Hierdurch will Erlenmeyer die Existenz von nur drei isomeren Disubstitutionsproducten des Benzols erklären. Obgleich ich die Gründe für Erlenmeyer's Ansicht nicht kenne, so scheint diese mir doch nicht stichhaltig. Aus den Versuchen von Hübner und Petermann folgt, dass aus Benzoësäure durch Vertretung zweier verschiedener Wasserstoffatome Salicylsäure entstehen kann. Nimmt man aber, wie jetzt wahrscheinlich ist, diese als 1.2, so wäre hierdurch schon Erlenmeyer's Behauptung widerlegt.

Digitized by Google

lich ist, also nicht Abspaltung oder Addition erfolgt, als nur in einem Austausch von Atomen oder Atomgruppen gegen andere, d. h. als Substitution, auffassen, so dass die eintretenden Atome oder Atomgruppen die Beziehungen der ausgetretenen übernehmen, das entstandene Molecul also mit dem vorhandengewesenen noch eine Reihe solcher Beziehungen gemein hat. Ganz speciell aber beruht der Beweis auf unseren von Kekulé herrührenden Anschauungen über die Isomerie bei aromatischen Verbindungen. Giebt man diese zu, so scheint mir der Beweis kaum anfechtbar. Der schwächste Theil ist wohl die sub 4 aufgestellte Behauptung, namentlich weil der von mir herangezogene Satz über die Existenz zweier symmetrischer Wasserstoffpaare im Benzol aus einer Reihe von Thatsachen abgeleitet ist, die ich nicht selbst controlirt habe und die vielleicht nicht über jeden Zweifel erhaben sind.

Um diesem letzten Einwand zu begegnen, habe ich eine Untersuchung begonnen, die, wie ich denke, einen sicheren Beweis jenes Satzes liefern wird.

---

486. A. Michaelis und J. Ananoff: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Fünfte Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 8. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber phosphenylige Säure und die Constitution der phosphorigen Säure.

Ebenso wie man aus Phosphorchlorür durch Zersetzen mit Wasser phosphorige Säure erhält, bildet sich aus dem Phosphenylchlorid das entsprechende Phenylderivat $C_6H_5PH_2O_2$. Man lässt aus einem Scheidetrichter das Phosphenylchlorid allmälig in Wasser eintropfen, erhitzt zuletzt bis zum Sieden und filtrirt von etwas ausgeschiedenem Phosphor ab. Im Filtrat scheidet sich die schwer lösliche Säure sofort ab und zwar zuerst als dünnflüssiges Oel, da sie unterhalb des Siedepunktes des Wassers schmilzt. Nach völligem Erkalten erstarrt das Oel krystallinisch, während sich gleichzeitig über demselben bei niederer Temperatur ausgeschiedene weisse Krystallblättchen ansetzen. Die Säure ist nach dem Appressen und Trocknen über Kalk sofort rein. Das Phosphenylchlorid setzt sich also mit Wasser nach der Gleichung um:

$$C_6H_5PCl_2 + 2OH_2 = C_6H_5PH_2O_2 + 2HCl.$$

Die phosphenylige Säure, wie wir diese Verbindung entsprechend der Phosphenylsäure benannt haben, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser sehr leicht löslich. 100 Th. Wasser lösen bei

Digitized by Google

14° C. 7.23 Th. Säure, bei 100° dagegen 211.4 Th. In Alkohol ist die Säure leicht löslich. Sie schmilzt bei 70° [1]) und erstarrt wieder bei 66°. Stärker erhitzt, zersetzt sie sich, indem Benzol und Phenylphosphin entweichen und Metaphosphorsäure zurückbleibt:

$$3PC_6H_5O_2H_2 = PC_6H_5H_2 + 2C_6H_6 + 2PO_3H.$$

Wahrscheinlich bildet sich hierbei zuerst Phenylphosphin und Phosphenylsäure, gerade so wie sich aus phosphoriger Säure PH_3 und Orthophosphorsäure bilden. Während letztere dann in Wasser und Metaphosphorsäure sich spaltet, zerfällt die Phosphenylsäure in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$4PO_3H_3 = PH_3 + 3PO_4H_3,$$
$$PO_4H_3 = PO_3H + H_2O,$$
$$3PC_6H_5O_2H_2 = PH_2C_6H_5 + 2PC_6H_5O_3H_2,$$
$$PC_6H_5O_3H_2 = PO_3H + C_6H_6.$$

Die Zersetzung der phosphenyligen Säure beginnt bei 170°, ist aber dann nur sehr unbedeutend. Bei 250° wird sie lebhaft und es destilliren dann, wenn man die Zersetzung in einem Kölbchen im Wasserstoffstrome ausführt, unter lebhaftem Schäumen Benzol und Phenylphosphin über.

Die Reactionen der phosphenyligen Säure sind der phosphorigen Säure entsprechend: mit Quecksilberchlorid erwärmt, wird sofort Calomel ausgeschieden, aus schwefliger Säure beim Kochen Schwefel reducirt und durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber ausgeschieden. — Von grossem Interesse ist es ferner, dass die phosphenylige Säure nur einbasisch ist, während sie doch zwei Wasserstoffatome enthält. Wir haben folgende Salze dargestellt:

Phosphenyligsaures Kali $C_6H_5PO_2KH + 2H_2O$ scheidet sich aus einer mit überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung von phosphenyliger Säure beim Stehen über Schwefelsäure in Nadeln ab. Es ist an der Luft zerfliesslich.

Phosphenyligsaures Ammoniak $C_6H_5PO_2HNH_4$ bildet, auf gleiche Weise dargestellt, gut ausgebildete, rhombische Tafeln. An der Luft zerfliesslich.

Phosphenyligsaures Calcium $(C_6H_5PO_2H)_2Ca$. Weisse, undeutlich in Blättern krystallisirende Masse, welche sich beim Eindampfen einer mit Kalkwasser neutralisirten Lösung von phosphenyliger Säure ausscheidet.

Phosphenyligsaures Baryum $(C_6H_5PO_2H)_2Ba + 4H_2O$ wird wie das Kalksalz dargestellt. Weisse, glänzende, gut ausgebildete, rhombische Krystalle.

[1]) Ich mache hier darauf aufmerksam, dass der Schmelzpunkt der Phosphenylsäure nicht, wie diese Berichte VII, 1070 in Folge eines Druckfehlers angegeben, bei 18° sondern bei 158° liegt. A. Michaelis.

Digitized by Google

Phosphenyligsaures Blei $(C_6H_5PO_2H)_2Pb$ scheidet sich in Nadeln, besonders leicht auf Zusatz von Essigsäure, beim Vermischen von essigsaurem Blei mit phosphenyligsaurem Natron aus.

Phosphenyligsaures Eisen $(C_6H_5PO_2H)_3Fe$. Weisser, amorpher Niederschlag, der beim Fällen von phosphenyligsaurem Natron oder freier phosphenyliger Säure mit Eisenchlorid entsteht. Löst sich nicht in kalter, sondern nur in heisser concentrirter Salzsäure, wobei er zuerst klebrig und harzartig wird.

Bekanntlich ist man in Bezug auf die Constitution der phosphorigen Säure zweierlei Ansicht. Man betrachtet dieselbe entweder als Trihydroxylderivat des dreiwerthigen Phosphors $[P(OH)_3]$, gestützt auf die Bildung der Säure aus Phosphorchlorür und Wasser, oder als Derivat der Phosphorsäure, in welcher ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist, als $PO(OH)_2H$. Letztere Ansicht stützt sich darauf, dass die phosphorige Säure, weitaus in den meisten ihrer Salze zweibasisch ist, während erstere Formel eine Tribasicität erwarten liesse. Ebenso konnte nun die phosphenylige Säure als $P(OH)_2C_6H_5$ oder als $C_6H_5PO.(OH).H$ aufgefasst werden, und es sprach wiederum die Bildung aus $PC_6H_5Cl_2$ und Wasser für die erstere, die Einbasicität für die letztere Formel. Durch einen einfachen Versuch liess sich aber diese Frage definitiv entscheiden, nämlich durch Einwirkung von PCl_5 auf die phosphenylige Säure. Geuther[1]) hatte früher auf phosphorige Säure Phosphorpentachlorid einwirken lassen und dadurch PCl_3, $POCl_3$ und HCl erhalten. Dieser Versuch war aber nicht für die Constitution der phosphorigen Säure entscheidend. Die Einwirkung konnte nach den beiden Gleichungen erfolgen:

$$P(OH)_3 + 3PCl_5 = PCl_3 + 3POCl_3 + 3HCl$$

oder

$$OPH(OH)_2 + 3PCl_5 = OPCl_3 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl.$$

War die Säure $P(OH)_3$ constituirt, so bildete sich daraus PCl_3, war sie $OPH(OH)_2$ constituirt, so entstand dagegen $OPCl_3$, aber dann wurde aus dem Phosphorpentachlorid durch das Wasserstoffatom der phosphorigen Säure PCl_3 reducirt. Es liess sich aber nicht entscheiden, ob das gebildete Phosphorchlorür aus der phosphorigen Säure oder aus dem Superchlorid stammte. Anders verhält sich die Sache aber bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phosphenylige Säure. Hier konnte dieselbe verlaufen nach der Gleichung:

$$P(OH)_2C_6H_5 + 2PCl_5 = PCl_2C_6H_5 + 2POCl_3 + 2HCl$$

oder

$$OPH(OH)C_6H_5 + 2PCl_5 = OPCl_2C_6H_5 + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl.$$

Es musste also, falls die Säure $P(OH)_2C_6H_5$ constituirt war, Phosphenylchlorid und Phosphoroxychlorid entstehen, während sich

[1]) J. pr. Chem. (2) 8, 359.

Digitized by Google

bei der Constitution $OPH(OH)C_6H_5$ Phosphenyloxychlorid, Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür bilden mussten. 5 Gr. phosphenylige Säure, welche in einem mit umgekehrten Liebig'schen Kühler verbundenen Kölbchen enthalten waren, wurden allmählig mit 15 Gr. PCl_5 versetzt. Die Einwirkung ist sehr heftig, so dass es gut ist, das Kölbchen mit Wassers zu kühlen. Die durch die Reaction erhaltene Flüssigkeit wurde einige Zeit am umgekehrten Kühler zum Austreiben der Salzsäure erhitzt und dann fractionirt destillirt. Schon nach wenigen Destillationen ergab sich bei 80 bis 85° siedendes Phosphorchlorür, bei 110° siedendes Phosphoroxychlorid — und zwar von jedem etwa gleich viel — und bei 240 bis 260° siedendes Phosphenyloxychlorid. Der bei 80 bis 85° siedende Antheil erwies sich durch seinen Siedepunkt, sein Verhalten gegen Wasser und die Reactionen der erhaltenen Flüssigkeit mit schwefliger Säure und mit Quecksilberchlorid unzweideutig als Phosphorchlorür. Aus dem Phosphenyloxychlorid wurde durch Zersetzen mit Wasser die entsprechende Säure dargestellt und durch Bestimmung des Schmelzpunktes bestimmt nachgewiesen, dass sich Phosphenylsäure (Schmelzp. 158°) und nicht phosphenylige Säure (Schmelzp. 70°) gebildet hatte. Dies Resultat ist sowohl für die phosphenylige als für die phosphorige Säure entscheidend[1]). Beide Säuren enthalten nicht allen Wasserstoff an Sauerstoff gebunden, sondern ein Wasserstoffatom am Phosphor. Es liess sich dies aber für die phosphorige Säure noch bestimmter nachweisen, nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid sondern von Phosphenyltetrachlorid[2]) auf diese Verbindung. Hier war je nach der Constitution die Einwirkung durch die Gleichung ausgedrückt:

$$P(OH)_3 + 3PCl_4C_6H_5 = PCl_3 + 3POCl_2C_6H_5 + 3HCl$$

oder

$$OPH(OH)_2 + 3PCl_4C_6H_5 = OPCl_3 + 2POCl_2C_6H_5 + PCl_2C_6H_5 + 3HCl.$$

Es war also hier die Bildung von Phosphorchlorür oder von Phosphoroxychlorid entscheidend. 10 Gr. Phosphorchlorür wurden

---

[1]) Man könnte noch einwenden, dass sich Phosphoroxychlorid und Phosphenylchlorid vielleicht zu Phosphorchlorür und Phosphenyloxychlorid umsetzten. Dies ist aber directen Versuchen nach nicht der Fall.

[2]) Ich kann hier nicht umhin zu bemerken, dass Hr. R. Biedermann mir schon vor einiger Zeit geschrieben hatte, er beabsichtige die Einwirkung von $PCl_4C_6H_5$ auf phosphorige Säure zu studiren, um möglicherweise eine Verbindung $PHCl_2O$ (die sich von PCl_3 und PCl_3O wahrscheinlich nicht, wohl aber von $PCl_2OC_6H_5$ durch Destillation hätte trennen lassen) daraus darzustellen. Da ich jetzt von der Constitution der phosphenyligen Säure aus aber nothwendig zu der der phosphorigen Säure geführt wurde, glaubte ich selbst obige Einwirkung ausführen zu dürfen. Ich bemerke jedoch ausdrücklich, dass Hr. Biedermann zuerst auf die Einwirkung von $PCl_4C_6H_5$ auf PO_3H_3, wenn auch nicht in dem obigen Sinne, aufmerksam gemacht hat. A. Michaelis.

Digitized by Google

mit Wasser zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit im Kohlensäurestrome zur vollständigen Trockne im Wasserbade eingedampft. Die erhaltene krystallinisch erstarrte phosphorige Säure wurde dann wieder am umgekehrten Kühler unter gleichzeitiger Abkühlung des Kölbchens, in welchem die Reaction verlief, mit 54 Gr. $PCl_4 C_6 H_5$ zersetzt. Die fractionirte Destillation der erhaltenen Flüssigkeit ergab bei 105 bis 110° siedendes Phosphoroxychlorid und einen bei 220 bis 260° siedenden Antheil. Das Phosphoroxychlorid wurde dadurch als solches nachgewiesen, dass nach der Zersetzung eines Theiles desselben mit Wasser, in der erhaltenen Lösung sich mit Quecksilberchlorid keine Spur von phosphoriger Säure, dagegen mit Magnesiumgemisch reichlich Phosphorsäure nachweisen liess. Die Menge des Oxychlorids betrug 9.3 Gr., während sich 10.5 Gr. berechnen. Der bei 220 bis 260° siedende Antheil liess sich durch Destillation nicht trennen, da das Thermometer stetig stieg. Er wurde deshalb mit Wasser zersetzt; aus dieser Lösung schied sich sofort phosphenylige Säure aus, während leichter lösliche Phosphenylsäure gelöst blieb. Auch durch Quecksilberchlorid wurde die Anwesenheit der phosphenyligen Säure constatirt. Danach war also durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf phosphorige Säure Phosphoroxychlorid und zwar in quantitativer Menge, Phosphenylchlorid und Phosphenyloxychlorid entstanden und dadurch definitiv entschieden, dass die phosphorige Säure $OPH.(OH)_2$ constituirt ist.

Da also die phosphenylige Säure ein Wasserstoffatom an Phosphor gebunden enthält, so schien es nicht unmöglich, dasselbe durch Chlor zu ersetzen, um so $OPCl(OH) C_6 H_5$ zu erhalten. Der Versuch ergab jedoch ein anderes Resultat. Es bildete sich unter lebhafter Reaction Pyrophosphenylsäure, Phenylphosphin und Salzsäure, wovon das Phenylphosphin zum grössten Theil durch das überschüssige Chlor unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle zerstört wurde. Die Reaction lässt sich durch die Gleichung veranschaulichen:

$$2\ \begin{matrix} HP.C_6H_5.O.OH \\ HP.C_6H_5.O.OH \end{matrix} + PC_6H_5H_2O_2 + 4\,Cl = 2\,O\!\!<\!\!\begin{matrix} PC_6H_5O.OH \\ PC_6H_5O.OH \end{matrix} + PC_6H_5H_2 + 4\,HCl.$$

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir durch Einwirkung von mit Benzol verdünntem Phosphenylchlorid auf gleichfalls mit Benzol verdünntes Zinkäthyl das Diäthylphenylphosphin[1])

[1]) In Bezug auf die Bemerkung von F. Schwarze (J. pr. Chem. (2) 10, 225) dass sich Triphenylphosphin wahrscheinlich aus $Hg(C_6H_5)_2$ und $PCl_2C_6H_5$ bilden würde, erwidere ich, dass Hr. Melikoff schon seit einiger Zeit im hiesigen Laboratorium mit Ausführung dieses allerdings sehr nahe liegenden Versuchs beschäftigt ist. A. Michaelis.

Digitized by Google

$(C_2 H_5)_2 C_6 H_5 P$

erhalten haben. Die Reaction ist sehr glatt und man erhält beinahe die theoretische Menge. Das Phosphin ist eine farblose bei 216 bis 220° siedende, stark riechende Flüssigkeit von basischen Eigenschaften.

Karlsruhe, December 1874.

---

487. Em. Schöne: Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

G. Meissner[1]), Schönbein[2]), H. Struve[3]), Werner Schmid[4]) und Fr. Goppelsroeder[5]) haben die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds im Regen sicher festgestellt. Struve hat es auch im Schnee nachgewiesen.

A. Houzeau[6]) war dagegen nicht im Stande es aufzufinden, weder im Regen, noch im Thau, noch im Schnee.

Seit Anfang Juli dieses Jahres bis zum heutigen Tage habe ich allen bei Moskau[7]) gefallenen Regen und Schnee auf Wasserstoffhyperoxyd untersucht. Unter einhundertunddreissig Proben Regenwasser fanden sich nur vier, in denen es nicht gelang Reactionen zu erhalten, jedoch ohne Zweifel nur deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden mit ihnen angestellt werden konnte. Unter 29 Schneeproben waren jedoch 12, in denen die Gegenwart des Hyperoxyds nicht mit vollständiger Sicherheit constatirt werden konnte.

Nachdem das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre ausser Zweifel gestellt ist, ist es Aufgabe der Wissenschaft geworden, an die Untersuchung weiterer, mit dieser Thatsache in Beziehung stehender Fragen zu treten, z. B.;

1) In welchem Zustande ist das Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre vorhanden: ausschliesslich in den flüssigen und festen Niederschlägen, oder auch in Dampfform?

---

[1]) G. Meissner. Göttinger Nachrichten v. J. 1863, 264.

[2]) Schönbein, J. f. prakt. Chem. 106, 272; 1868.

[3]) H. Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. 8, 315; 1869 und 11, 28; 1872.

[4]) W. Schmid, J. f. prakt. Chem. 107, 60; 1869.

[5]) Fr. Goppelsroeder, J. f. prakt. Chem. N. F. 4, 189 oder Ztschr. f. analyt. Chem. 10, 259; 1871.

[6]) A. Houzeau, Compt. rend. 66, 815; 1868 und 70, 519; 1870.

[7]) Der Ort, an welchem die im Text mitgetheilten Untersuchungen ausgeführt werden, ist die Peters-Akademie für Land- und Forstwirthschaft in Petrowskoje Rasumowskoje. Dieselbe liegt etwa eine Meile in nordnordwestlicher Richtung von Moskau, genauer unter 55° 49′ 55″ nördlicher Breite, 37° 33′ 7″ östlicher Länge von Greenwich und annähernd 180 Meter über dem Meeresspiegel.

Digitized by Google

2) In welcher Abhängigkeit steht sein Vorkommen, respective seine Menge von den übrigen meteorischen Erscheinungen, sowie von der Tages- und Jahreszeit?

3) Wie verträgt es sich mit dem in der Atmosphäre fast allgemein angenommenen Ozon, mit dem es sich doch zersetzt?

4) Wie bildet sich das in der Atmosphäre befindliche Wasserstoffhyperoxyd?

5) Welche Rolle spielt es, indem es mit dem atmosphärischen Wasser auf die Erdoberfläche gelangt, in den geologischen Veränderungen derselben, und welche in den Vegetationsprocessen?

6) Wenn die Atmosphäre es in Dampfform enthält, welche Wirkung übt es beim Athmungsprocess und anderen thierphysiologischen Processen aus?

7) Welche Bedeutung hat sein Vorkommen in der Luft in hygienischer Beziehung? u. a. m.

Die vier zuerstgenannten von diesen Fragen stehen in mehr oder weniger enger Verbindung miteinander, auf sie bezieht sich eine ausführliche Untersuchung, mit der ich seit Beginn der zweiten Hälfte dieses Jahres beschäftigt bin.

Die Arbeiten, die ich ausführe, sind folgende.

Zunächst sammele ich allen Regen, Hagel, Schnee, Thau, Reif und sonstige natürliche Niederschläge, prüfe dieselben auf Wasserstoffhyperoxyd und bestimme in ihnen dasselbe nach Möglichkeit quantitativ.

Ferner bereite ich zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten, vorzugsweise bei klarem Wetter, künstlich Thau und Reif und unterwerfe diese derselben Untersuchung.

Weiterhin stelle ich besondere Versuche an, durch die vorzugsweise Aufklärung der Frage über die Bildung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds erstrebt wird.

Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen stelle ich[1]) — je nach Bedürfniss halbstündlich, einstündlich, zweistündlich oder in noch längeren Zeitintervallen — meteorologische Beobachtungen an. Dieselben betreffen die Lufttemperatur, den Barometerstand, die absolute und relative Feuchtigkeit, Windrichtung und Windstärke, Bewölkung und Wolkenzug. Regelmässige Beobachtungen mit dem Schönbein'schen Ozonometer sind erst seit Mitte August im Gange. Beobachtungen über den elektrischen Zustand der Atmosphäre hatte ich bisher nicht die Möglichkeit anzustellen, beabsichtige jedoch dieselben in der Folge in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

[1]) Zum Theil benutze ich auch die Beobachtungen der in Moskau bei dem Feldmesserinstitut befindlichen meteorologischen Station. Diese liegt unter 55° 45′ 55″ nördlicher Breite, 87° 89′ 51″ östlicher Länge von Greenwich und 155.1 Meter über dem Meeresspiegel.

Digitized by Google

Ich habe die Absicht meine Untersuchungen und Beobachtungen nach dem eben skizzirten Programm im Ganzen wenigstens ein Jahr lang fortzusetzen, also bis zum 1. Juli des nächsten Jahres. Obgleich daher im gegenwärtigen Zeitpunkt ein Abschluss der Arbeit noch in weiter Ferne steht, so halte ich es doch für möglich, die hauptsächlichsten der bisher gewonnenen Resultate, namentlich die positiven, in Kürze mitzutheilen. Maassgebend für diese vorläufige Mittheilung war auch die Hoffnung, dass sich vielleicht andere Forscher entschlössen, ähnliche Beobachtungen vorzunehmen, namentlich an Orten, deren geographische Lage und klimatische Verhältnisse von den hiesigen möglichst verschieden sind, damit festgestellt würde, ob die Ansicht Houzeau's[1]), dass das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der Atmosphäre an bestimmte Oertlichkeiten gebunden ist, thatsächlich begründet ist.

Zum qualitativen Nachweis des Wasserstoffhyperoxyds in den meteorischen Wässern mache ich im Allgemeinen Gebrauch von 4 Reagentien, die alle bekannt sind, deren Empfindlichkeit ich aber nach exacten Methoden neu festgestellt habe, nämlich von folgenden:

I. Jodkalium, Stärkewasser und Eisenvitriol (Schönbein[2])). Vermittelst dieser Combination sind 0.05 mg. H_2O_2 im Liter, also 1 Zwanzigmilliontel, noch mit Sicherheit zu erkennen. Die Erkennung von 0.04 mg. H_2O_2 im Liter oder 1 Fünfundzwanzigmilliontel erfordert einige Uebung. Bei geringerem Gehalt ward keine erkennbare Reaction mehr erhalten.

II. Guajakharzlösung und Malzauszug (Schönbein[3])). Grenze der Erkennung: 0.05 mg. H_2O_2 im Liter oder 1 Zwanzigmilliontel. Dies Reagens ist also nach meinen Erfahrungen um eine Kleinigkeit weniger empfindlich als I.

Diese beiden Reagentien sind zugleich empfindlich und charakteristisch für das Wasserstoffhyperoxyd. Es ist kein anderer Körper bekannt, welcher die Reactionen des Hyperoxyds mit ihnen gäbe.

Die folgenden beiden übertreffen an Empfindlichkeit die beiden genannten, stehen ihnen jedoch in sofern nach, als auch andere Substanzen, die in den meteorischen Wässern vorkommen könnten, dieselbe Reaction geben, die man mit Wasserstoffhyperoxyd erhält.

III. Eisenchlorid und Ferricyankalium (Schönbein[4])).

---

[1]) Houzeau, Compt. rend. 70, 519; 1870.

[2]) Schönbein, J. f. prakt. Chem. 79, 66; 1859. Nach Schönbein ist mit diesem Reagens noch 1 Zweimilliontel zu erkennen. Diese Angabe beruht wohl nur auf ungefährer Schätzung.

[3]) Schönbein, J, f. prakt. Chem. 105, 219; 1868. Nach dieser Angabe ist noch 1 Zehnmilliontel Wasserstoffhyperoxyd zu entdecken, nach einer späteren, erst nach Schönbein's Tode gedruckten, aber nur 1 Zweimilliontel.

[4]) Schönbein, J. f. prakt, Chem. 79, 67; 1859.

Digitized by Google

Dieses Reagens ist beweisend für die Abwesenheit von Ozon, giebt indess, wovon ich mich durch den Versuch überzeugt habe, mit neutralem salpetrigsaurem Ammoniak dieselbe Reaction wie Wasserstoffhyperoxyd. Von letzterem ist mit ihm noch ein Funfzigmilliontel sicher zu erkennen.

IV. Alkalische Lösung von Bleioxyd, Bleiessig, Jodkalium, Stärke und Essigsäure (Struve[1])). Durch dieses Reagens kann Wasserstoffhyperoxyd jedoch nicht von Ozon unterschieden werden.

Während die drei zuerst genannten Reagentien die Frage über die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd (und die Abwesenheit von Ozon) binnen wenigen Minuten entscheiden, nimmt die Reaction Struve's mehrere Stunden in Anspruch. Aus diesem Grunde wende ich die letztere nur hin und wieder an. Die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd betrachte ich in der Regel für bewiesen, wenn I. und II. (oder wenigstens I.) eine Reaction geben. Die Reagentien III. und IV., beide zusammengenommen, liefern gleichfalls den Beweis.

Für die quantitative Bestimmung der höchst geringen Mengen Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Wässern reichen die meisten der bisher vorgeschlagenen Methoden aus Mangel an Schärfe nicht aus. Der Anwendung der einzigen, nämlich der maassanalytischen Bestimmung mit Kaliumpermanganat, welche noch hinreichend genaue Bestimmungen zulassen würde, steht die mögliche Gegenwart von Substanzen im Regen etc. (organische, Nitrite u a.) entgegen, die gleichfalls reducirend auf das Permanganat einwirken.

Die quantitative Methode, deren ich mich bediene, ist eine colorimetrische. Sie beruht auf der langsamen Ausscheidung von Jod aus neutralem Jodkalium durch gleichfalls neutrales Wasserstoffhyperoxyd[2]).

Nachdem durch die obengenannten Reagentien die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd ausser Zweifel gestellt ist, können die at-

---

[1]) Struve, Ztschr. f. analyt. Chem. 8, 319; 1869.

[2]) Ich kann hier aus Mangel an Raum keine ausführliche Begründung meiner Methode geben. Die in der Literatur sich vorfindenden, höchst widersprechenden Angaben über das gegenseitige Verhalten von Jodkalium und Wasserstoffhyperoxyd veranlassten mich dasselbe einer sehr sorgfältigen, ausführlichen, quantitativen Untersuchung zu unterwerfen, deren Resultate demnächst veröffentlicht werden werden. Hier beschränke ich mich darauf anzugeben, dass die verdünntesten Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd (bis 0.08 mg. H_2O_2 im Liter) noch eine durch Stärke sicher constatirbare Menge Jod ausscheiden, ohne dass eine Säure oder eine sogenannte „erregende" Substanz zu interveniren brauchte. Die Ausscheidung des Jods durch verdünnte H_2O_2-Lösung findet aber nicht momentan, sondern langsam statt; völlig vollendet pflegt sie erst nach 5 bis 6 Stunden zu sein. Hierdurch unterscheidet sich das Hyperoxyd von Ozon, Chlor, salpetriger Säure u. a., die das Jod augenblicklich, oder wenigstens in sehr kurzer Zeit, in Freiheit setzen.

Digitized by Google

mosphärischen Wässer keine aus Jodkalium Jod ausscheidende Substanzen wie Ozon, Chlor, freie salpetrige Säure etc. enthalten, da dieselben nicht neben jenen bestehen können.

Ich bereite durch geeignetes Verdünnen einer neutralen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, deren Gehalt durch Titriren mit Chamäleon genau festgestellt ist, Flüssigkeiten, die im Liter 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 bis 1.0 Milligramm H_2O_2 enthalten [1]), bringe von jeder derselben 25 CC. in ein Stöpselglas, versetze sie mit 0.5 CC. einer 5procentigen Jodkaliumlösung und ebensoviel eines sehr verdünnten Stärkewassers und lasse 6 Stunden stehen. Nach dieser Zeit ist die Ausscheidung des Jods beendet, und ich erhalte so eine aus 10 Nummern bestehende Scala von violett blaugefärbten Flüssigkeiten, deren Farbenintensitäten annähernd denjenigen der bekannten Schönbein'schen Ozonscala entsprechen. Der Sicherheit halber wird diese Scala alle 14 Tage neu bereitet.

Indem ich genau dieselben Mengen Regen, Thau u. s. w. mit denselben Mengen Jodkaliumlösung und Stärkewasser versetze, und zwar in Flaschen von derselben Grösse und Form, habe ich, indem ich nach 5 bis 6 Stunden die gefärbte Flüssigkeit mit den einzelnen Nummern der Scala vergleicht, die Möglichkeit, Zehntel von Milligrammen H_2O_2 im Liter noch genau, Hundertel ungefähr zu schätzen.

Diese Methode ist zwar, auf die atmosphärischen Wässer angewendet, auch nicht ganz frei von Fehlerquellen, und ich beanspruche keineswegs, dass man die mit ihr erhaltenen Werthe als absolut richtige betrachte. Aus Mangel einer besseren wird man sich vor der Hand mit ihr begnügen müssen [2]). Gleichwohl dürfen die im Folgenden aus meinen Versuchsdaten gezogenen Schlüsse, bei denen es weniger auf eine ganz genaue Kenntniss der absoluten Mengen Wasserstoffhyperoxyd, als vielmehr auf eine Vergleichung von nach ein und demselben Verfahren erhaltenen Werthen ankommt, als zulässig betrachtet werden.

A. Regen (und Hagel).

Der zur Untersuchung dienende Regen (und Hagel) wird durch 10 grosse in gläserne Standgefässe eingesetzte Glastrichter (mit Win-

[1]) Zur Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in Flüssigkeiten, die mehr als 1 Milliontel und weniger als 8 Hundertmilliontel enthalten, ist die Methode nicht mehr anwendbar.

[2]) Uebrigens müssen unter Umständen alle, selbst die genauesten Methoden versagen; z. B. wenn der Regen aus der Luft viel Staub und organische Materien mit niederreisst, so wird er, im Augenblicke der Untersuchung, weniger Hyperoxyd enthalten, als während er noch in der Luft niederfiel. Bei einem längeren Regen werden die nacheinander fallenden Antheile, wegen der Zersetzbarkeit des Wasserstoffhyperoxyds an sich in dem Maasse an letzterem verlieren, als das Sammeln andauert, so dass man, im Augenblicke der Untersuchung, nicht mehr die ursprüngliche Menge hat.

Digitized by Google

kel von 60°) aufgefangen. Die Fläche, welche ihre oberen Oeffnungen zusammen darbieten, beträgt 0.4425 qm. Ihre oberen Ränder sind 1.80 M. vom Erdboden entfernt. Sie sind in einem geeigneten Ständer, in dem Park der Akademie, 100 Schritt von dem nächsten Wohnhaus, mitten auf einer grösseren Rasenfläche aufgestellt, welche an der Ost- und Westseite von niedrigen Bäumen, an der Südseite von einem unbewohnten Gartenpavillon begränzt, an der Nordseite aber offen ist. Trichter und Sammelgefässe werden auf das Sorgfältigste von Staub, organischen Materien u. dergl. rein erhalten. Vor der Untersuchung wird das angesammelte Wasser durch gutes, schnell durchlassendes Papier, welches jedesmal vorher mit reinem, destillirten Wasser ausgewaschen wird, filtrirt und sodann sein Volum bestimmt.

Die Untersuchung geschieht, soweit die Umstände es nicht unmöglich machen, sofort nach dem Fall. Bei einem anhaltenden Regen werden die innerhalb 3 bis 5 Stunden (nach Umständen auch in kürzeren Zeitintervallen) gefallenen Portionen für sich untersucht.

Die Menge des Wasserstoffhyperoxyds in dem bisher untersuchten Regen schwankte zwischen einem Fünfundzwanzigmilliontel und einem Milliontel oder zwischen 0.04 und 1 mg. im Liter[1]); nur in zwei Fällen habe ich mehr, in einem davon erheblich mehr als 1 mg. im Liter beobachtet.

Was die Art des Regens betrifft, so kann man — meinen bisherigen Beobachtungen zufolge — sagen, dass im Allgemeinen der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd desto geringer ist, je kleiner die Tropfen, in denen er fällt. Nebel und die feinen Regen, die sich aus ihm entwickeln, die rieselnden Landregen sind verhältnissmässig arm, Platzregen und grosstropfige vergleichsweise reich.

Tritt nach längerem trockenem Wetter Regen ein, so ist der erste im Allgemeinen weniger reich, als der darauf folgende, vielleicht deshalb, weil durch ersteren aus der Luft die Substanzen mit niedergerissen werden, die auf das Wasserstoffhyperoxyd zersetzend einwirken.

Der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd in einem ununterbrochenen, längere Zeit dauernden Regen nimmt häufig mit der Zeit ab, allein nicht selten wurde auch das Gegentheil beobachtet.

Ueberhaupt wechselt der Gehalt verschiedener, an ein und demselben Tage fallender, nur durch einen kurzen Zeitraum von einander getrennter Regen manchmal sehr erheblich.

Was die Tageszeit betrifft, zu welcher der Regen fällt, so konnte

---

[1]) Struve (Ztschr. f. analyt. Chem. 11, 28) fand in einer Probe (wie es scheint der einzigen, quantitativ untersuchten) 0.46 mg. H_2O_2 in einem Liter Regenwasser (gefallen in Tiflis).

Digitized by Google

keine Beziehung derselben zur Menge des in ihm enthaltenen Hyperoxydes mit Sicherheit erkannt werden.

Die Beziehungen, die sich zwischen dem Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im Regen und dem gleichzeitigen allgemeinen Zustand der Atmosphäre auf Grund meiner meteorologischen Beobachtungen ergeben, kann ich hier nicht ausführlich besprechen. Ich beschränke mich darauf, in den folgenden Tabellen die beobachteten Beziehungen der Windrichtung zum Wasserstoffhyperoxydgehalt im Regen mitzutheilen.

Man kann die Durchschnittsgehalte an Wasserstoffhyperoxyd im Regen etc. aus einer Reihe von Beobachtungen in zweierlei Weise ableiten: entweder, indem man aus den in den einzelnen Fällen gefundenen, relativen Mengen H_2O_2 einfach das Mittel zieht, ohne die absoluten Mengen des gefallenen Regens zu berücksichtigen, also nach der Formel

$$M = \frac{k_1 + k_2 + k_3 \ldots\ldots + kn}{n}, \quad \ldots\ldots \quad (I)$$

worin k_1, k_2, k_3 .... kn die in den einzelnen Beobachtungen gefundenen relativen Gehalte (hier Milligramme H_2O_2 im Regenwasser) und n die Anzahl der Beobachtungen bedeutet, oder, indem man gleichzeitig die auf irgend einer Fläche, z. B. einem Quadratmeter gefallenen Mengen Regen (Q_1, Q_2, Q_3 .... Qn Liter) in Rechnung stellt, nach der Formel

$$M_1 = \frac{k_1 Q_1 + k_2 Q_2 + k_3 Q_3 \ldots\ldots + kn\, Qn}{Q_1 + Q_2 + Q_3 \ldots\ldots + Qn} \quad \ldots \quad (II)$$

Nach letzterer Formel sind die Durchschnittswerthe berechnet, welche in Tabelle *A* angegeben sind. Ebendieselbe enthält auch die in den einzelnen Monaten bei verschiedenen Windrichtungen sowohl, als auch im Ganzen auf einen Quadratmeter gefallenen absoluten Mengen Regen und Wasserstoffhyperoxyd. Die Anzahl Beobachtungen (n), aus denen die Durchschnittswerthe abgeleitet sind, ist durch kleine eingeklammerte, unter der Linie befindliche Ziffern angegeben. (Siehe Beilage: Tabelle *A*.)

Die nach Formel (I) berechneten Mittelwerthe sind in Tabelle *B* zusammengestellt. Man sieht, dass sie sich im Grossen und Ganzen nur unerheblich von den nach Formel (II) berechneten Durchschnittswerthen unterscheiden. (Siehe Beilage: Tabelle *B*.)

Endlich theile ich in Fig. 1 noch eine graphische Darstellung der aus den viermonatlichen Beobachtungen sich ergebenden Mittelwerthe mit, sowohl der nach Formel (I) [die punctirte Linie *b*], als auch der nach Formel (II) [die volle Linie *a*] berechneten. (Siehe Beilage: Fig. 1.)

Ein Blick auf die Tabellen oder die graphische Darstellung zeigt, dass der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd in dem bei Süd- und Süd-

Digitized by Google

westwind gefallenen Regen durchschnittlich grösser ist, als in dem bei anderen Windrichtungen beobachteten; und in der That, auch die übrigen (hier nicht mitgetheilten) meteorologischen Beobachtungen führen zu dem Schluss, dass die Regen, welche uns der zur vollen Herrschaft gelangte Aequatorialstrom gebracht hat, weit reicher an Wasserstoffhyperoxyd waren, als diejenigen, welche sowohl zur Zeit des Conflictes des Aequatorialstroms mit dem Polarstrom, als auch dann, wenn letzterer die Oberhand erhalten hatte, fielen.

Eine Betrachtung der letzten Columne sowohl von Tabelle *A* als Tabelle *B* führt noch zu einem anderen interessanten Schluss, nämlich in Bezug auf die Jahreszeit. Es zeigt sich unverkennbar, dass der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im Regen vom Juli zum October hin im Allgemeinen sehr erheblich und stetig abnimmt. Allerdings weist die nach Formel (I) berechnete Tabelle *B* für den Monat September einen etwas grösseren mittleren Gehalt auf, als für August. Dies erklärt sich aber wohl daraus, dass die im August gefallene, absolute Regenmenge die im September gefallene fast um das Dreifache übertrifft; überdies zeigt ein Blick auf die vorletzte Columne von Tabelle *A*, dass die im August mit dem Regen niedergekommene absolute Menge Wasserstoffhyperoxyd sehr erheblich, nämlich um das Dreifache grösser ist, als die im September gefallene. Endlich ist auch der nach Formel (II) für August berechnete Durchschnittswerth grösser als der für September.

Also: Sowohl die absoluten als die relativen Mengen Wasserstoffhyperoxyd im Regen nehmen von der Zeit des Sommersolstitiums an bis zu derjenigen des Herbstäquinoctiums und darüber hinaus ab. Die sogleich mitzutheilenden Beobachtungen über den im November gefallenen Schnee (und Regen) liefern eine weitere Bestätigung dieses Satzes.

Dieses Ergebniss gewinnt an Bedeutung im Hinblick auf die Resultate, die ich bei der Untersuchung des künstlich bereiteten Thaus (siehe weiterhin) erhalten habe.

Ich habe in Bezug auf den Regen noch einen Punkt zu besprechen, nämlich das Verhältniss der Gewitterregen (und der Regen mit Hagel) zu den gewöhnlichen.

Berechne ich in dieser Beziehung für Juli und August die Durchschnittswerthe nach Formel (II), so erhalte ich die in folgender Tabelle *C* zusammengestellten Zahlen.

Digitized by Google

Tabelle *C.*

Im Monat:	Absolute Mengen Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, gefallen auf 1 qm.				Relative Mengen Wasserstoffhyperoxyd. Es ist gefallen in 1 Ltr.	
	Gewitterregen.		Gewöhnlicher Regen.			
	Wasser.	H_2O_2.	Wasser.	H_2O_2.	Gewitterregens.	Gewöhnl. Regens.
	Ltr.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Mgrm.
Juli (n =)	22.77	14.046	31.21	12.923	0.617 (8)	0.414 (21)
August (n =)	35.11	11.578	61.75	11.664	0.330 (10)	0.189 (27)

Es ergiebt sich, dass zwar die absoluten Mengen des in den beiden Monaten Juli und August mit Gewitterregen einerseits und gewöhnlichem Regen andererseits zum Erdboden gelangten Wasserstoffhyperoxyds nur wenig von einander verschieden sind, dass dagegen der relative Gehalt an Hyperoxyd im Gewitterregen denjenigen im gewöhnlichen nicht unerheblich übertrifft.

Berechne ich aber meine Beobachtungen nach Formel (I), so finde ich folgendes.

Tabelle *D.*

Im Monat:	Mittlere Menge Wasserstoffhyperoxyd in 1 Ltr.	
	Gewitterregens	Gewöhnl. Regens
	Mgrm.	Mgrm.
Juli	0.51 (8)	0.50 (21)
August	0.37 (10)	0.22 (27)

Hier ist also, für Juli wenigstens, der mittlere Gehalt im Gewitterregen kaum grösser, als der im gewöhnlichen; im August dagegen und in beiden Monaten zusammengenommen enthält aber der gewöhnliche Regen auch in diesem Fall relativ weniger Hyperoxyd.

Man könnte hierin ein Argument erblicken, welches der Ansicht Schönbein's und Meissner's günstig wäre, nach der es die elektrische Entladung ist, welcher das Wasserstoffhyperoxyd — neben dem Ozon — seine Existenz in der Atmosphäre verdankte. Ich habe vor der Hand keine sicheren Anhaltspunkte, die Möglichkeit einer

Digitized by Google

solchen Entstehung in Abrede zu stellen. Allein ich glaube darauf aufmerksam machen zu müssen, dass die von mir beobachtete Thatsache keinesweges einen Causalnexus zwischen Gewitter und dem grösseren Gehalt an Hyperoxyd in dem während desselben fallenden Regen mit Evidenz beweist; denn beide Erscheinungen können, unabhängig von einander, auch in dritten Umständen ihren Grund haben, sei es nun in ein und denselben oder in verschiedenen, aber gleichzeitig neben einander bestehenden. Ich will nicht unterlassen zu bemerken, dass ich höhere Gehalte, z. B. mehr als 0.70 mg H_2O_2 im Liter, viel häufiger bei gewöhnlichem Regen (9 Mal) beobachtet habe, als bei Gewitterregen (nur 1 Mal). Ueberdies weisen die weiterhin mitzutheilenden Beobachtungen über den künstlichen Thau, sowie die besonderen Versuche, die ich bisher über die Bildung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds angestellt habe,[1]) ganz entschieden auf eine andere Entstehungsursache desselben hin.

Schliesslich bemerke ich, dass wie Tabelle *A* zeigt, die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche während der vier Beobachtungsmonate zum Erdboden (wenigstens in die Sammelgefässe) gelangt ist, im Ganzen nur 62.9 mg (in 221 Liter Wasser) auf 1 Quadratmeter beträgt, also nur sehr gering ist. In Wirklichkeit wird sie jedoch wohl etwas höher gewesen sein, erstens, weil unter Umständen, auf deren Besprechung ich hier nicht eingehen kann, meine Methode etwas zu geringe Gehalte anzeigen wird, und zweitens, weil in dem Augenblick, wo die Bestimmung ausgeführt wird, schon ein Theil des Hyperoxyds zersetzt sein kann.

B. Schnee.

Das Sammeln des Schnees geschieht in zwei 0.42 m tiefen Kesseln aus echtem Porzellan, deren Seitenwände zu $\frac{3}{4}$ fast senkrecht sind; ihre Oeffnungen bieten Flächen von 0.1099 und 0.1219 qm dar; sie dienen zum Sammeln abwechselnd. Sie werden unmittelbar nach dem Sammeln auf ein Dampfbad gestellt, und zwar bedeckt mit einer Glasplatte, und sofort wieder entfernt, wenn der in ihnen befindliche Schnee geschmolzen ist; man lässt dabei die Temperatur des Schmelzprodukts niemals über 10^0 steigen. Dann wird unverzüglich filtrirt, das Volum bestimmt und schliesslich zur Prüfung auf Wasserstoffhyperoxyd geschritten.

Ich habe bereits am Eingange dieser Mittheilung erwähnt, dass unter 29 Proben des im November gefallenen Schnees 12 waren, die keine durch die Reagentien I und II nachweisbaren Mengen Hyperoxyd enthielten. Dagegen wurden in allen mit dem Reagens III noch Reactionen, obgleich meistens äusserst schwache, erhalten. In den Pro-

[1]) Ueber dieselben wird ein anderes Mal berichtet werden.

Digitized by Google

ben, in welchen noch Reactionen mit I und II, oder nur mit I, nicht aber mehr mit II erhalten wurden, konnte die Menge nur höchstens 0.05 mg H_2O_2 im Liter betragen, so dass eine genauere quantitative Bestimmung mit meiner Methode in keiner der bisher untersuchten Schneeproben mehr möglich war.

Die 12 Regenproben, welche im November untersucht wurden (die Regen wechselten mit den Schneefällen ab), enthielten durchschnittlich mehr Hyperoxyd, als die Schneeproben, aber weit weniger als die im October geprüften Regenproben. Diese Thatsachen liefern einen weiteren Beweis, dass die Menge Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen über das Herbstäquinoctium hinaus nach dem Wintersolstitium hin abnimmt.

Ich enthalte mich vor der Hand weitere Schlüsse aus meinen Beobachtungen über dan Schnee zu ziehen, da dieselben noch in zu geringer Anzahl vorliegen.

C. Natürlicher Thau und Reif.

Zur Untersuchung diente der natürliche Thau und Reif, der sich auf den Wänden der zum Sammeln des Regens bestimmten Glastrichter in klaren Nächten condensirte.

Ich habe im Juli, August und September den (übrigens nur selten aufgetretenen) Thau nicht regelmässig aber doch meistens untersucht. Seit Anfang October wird aller Thau und Reif, so oft sie vorkommen, geprüft.

Ich habe niemals Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd (mit I und II) erhalten und schliesse daraus, dass natürlicher Thau und Reif entweder kein Wasserstoffhyperoxyd, oder jedenfalls weniger als ein Fünfundzwanzigmilliontel enthält.

D. Künstlicher Thau und Reif.

Diese Kategorie meiner Untersuchungen hat zum Zweck, Aufklärung über die Frage zu erhalten, ob das Wasserstoffhyperoxyd auch in Dampfform in der Atmosphäre vorkommt, und eventualiter, in welcher Beziehung seine jeweilige Menge zur Tages- und Jahreszeit, sowie zu dem gleichzeitigen allgemeinen Zustand der Atmosphäre steht.

Die Bereitung des künstlichen Thaues geschieht, wie folgt. Ein unten geschlossener und oben offener Glascylinder, dessen Mantel eine Fläche von 0.2232 qm darbietet, wird mit grossen, möglichst dicht aneinanderliegenden Eisstücken gefüllt, und soviel eiskaltes Wasser zugefügt, dass die inneren Wände überall damit benetzt sind. Er wird in freier Luft, an einem beschatteten Ort, aufgestellt und zwar in einer Porzellanschale, in der sich das an den Aussenwänden des Cylinders condensirende Wasser ansammelt.

Digitized by Google

Zur Bereitung von künstlichem Reif wird genau ebenso verfahren, nur wird der Cylinder mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz beschickt.

Die Condensirung und Untersuchung künstlichen Thaus und Reifs wird vorzugsweise bei schönem Wetter vorgenommen, manchmal jedoch auch während eines Regens, Schneefalls oder Gewitters.

In den Sommermonaten wurde am Tage drei bis vier Mal condensirt, Morgens, Vormittags, Nachmittags und Abends, in der Nacht nur einmal; in den Herbstmonaten am Tage zwei Mal, nämlich Vormittags und Nachmittags, Nachts gleichfalls nur ein Mal.

Künstlicher Thau oder Reif wurde bereitet und untersucht:

	Zu verschiedenen Zeiten des Tages.	Nachts.
im Juli	21 Mal	8 Mal
- August . . .	17 -	3 -
- September . .	4 -	2 -
- October . . .	5 -	3 -
in vier Monaten .	47 Mal	16 Mal
überhaupt . . .	63 Mal	

Diese Untersuchungen haben zu folgenden hauptsächlichsten Schlüssen geführt; dieselben gelten selbstverständlich nur für die bisher zur Untersuchung gezogene Jahresperiode und den hiesigen Ort.

1. Der Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im künstlich bei schönem Wetter bereiteten Thau oder Reif steht in einer ganz unverkennbaren Abhängigkeit von der Tages- und Jahreszeit.

2. In dem Nachts erhaltenen Condensationsprodukt sind in der Regel nur Spuren Wasserstoffhyperoxyd, die oft kaum oder gar nicht mehr nachweisbar sind, in der Regel nur 0.04 bis 0.05 mg H_2O_2 im Liter betragen, und höchstens bis auf 0.09 mg (in mondhellen Sommernächten) steigen. In dem Maasse als die Sonne sich über dem Horizonte erhebt, steigt der Gehalt des Hyperoxyds in dem künstlich condensirten Thau oder Reif. Das tägliche Maximum fällt jedoch nicht mit dem höchsten Stande der Sonne zusammen, liegt vielmehr während des Julis innerhalb der Nachmittagsstunden, zwischen 12 und 4 Uhr, wo es 0.4 mg H_2O_2 im Liter betragen kann. In dem Maasse als die Tage kürzer werden, rückt das Maximum mehr nach dem Abend zu vor. Gegen die Nacht hin sinkt darauf wieder der Gehalt. Der in den ersten Nachtstunden erhaltene Thau (oder Reif) enthält mehr Hyperoxyd, als der in den späteren sich condensirende. Die Thatsache, dass in dem natürlichen, sich bekanntlich vorzugsweise vor Sonnenaufgang niederschlagenden Thau (und Reif) niemals Reactionen auf das Hyperoxyd erhalten wurden, während gleichzeitig während der ganzen Nacht künstlich bereiteter Thau dieselben, obgleich schwach, zeigte, beweist, dass das Minimum des

Digitized by Google

Wasserstoffhyperoxydgehalts im Thau in die letzten Nachtstunden fällt.

3. In Bezug auf die Jahreszeit hat sich ergeben, dass der durchschnittliche Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd im künstlichen Thau und Reif in dem Maasse abnimmt, als die Tage kürzer werden. Dies ist z. B. ersichtlich aus folgender Tabelle, in der die in vier Monaten beobachteten Maxima zusammengestellt sind.

Tabelle *E.*

Monat	Datum	Zeit der Bereitung des künstlichen Thaus oder Reifs	Monatliche Maxima des Gehalts an Hyperoxyd in 1 Ltr. des Thaus oder Reifs
		Von: — Bis:	Mgrm.
Juli	8.	$10^h 30^m$ Vm.—$2^h 30^m$ Nm.	0.40
August	4.	$3^h 40^m$ Nm.—$7^h 40^m$ Nm.	0.35
September	19.	$0^h\ 0^m$ Nm.—$5^h\ 0^m$ Nm.	0.15
October	14.	$0^h\ 0^m$ Nm.—$4^h\ 0^m$ Nm.	0.09

4. Eine Vergleichung des Gehaltes des künstlichen Thaues und Reifes an Wasserstoffhyperoxyd mit den Resultaten der von mir während des Condensirens (meistens stündlich) ausgeführten meteorologischen Beobachtungen ergiebt Folgendes:

Unter sonst gleichen Umständen ist die Menge Hyperoxyd im künstlichen Thau oder Reif desto grösser,

a) je höher die Temperatur,

b) je weniger bewölkt der Himmel,

c) je höher die absolute und je geringer gleichzeitig die relative Feuchtigkeit in der Atmosphäre ist.

Bestimmte Beziehungen zu der Windrichtung und dem Barometerstand haben sich nicht erkennen lassen.

5. Die vorstehenden Schlüsse beziehen sich nur auf den bei regenloser Zeit condensirten Thau oder Reif. Ein Regen, gleichviel ob er von einem Gewitter begleitet ist oder nicht, erniedrigt sofort sehr erheblich die Menge des Wasserstoffhyperoxyds im künstlichen Thau. In der Regel sinkt disselbe selbst im Juli bis unter 0.1 mg H_2O_2 im Liter zu Tageszeiten, wo bei schönem Wetter 0.3 bis 0.4 mg erhalten werden. Ebenso enthält der zur Zeit eines Nebels künstlich condensirte Thau immer sehr bedeutend weniger Hyperoxyd, als der unter sonst gleichen Umständen bei klarem Wetter bereitete.

6. Was das Verhältniss von künstlichem Thau und Reif zu ein-

Digitized by Google

ander betrifft, so unterscheiden sich beide bei übrigens gleichen Umständen nicht wesentlich von einander. Bereitet man beide gleichzeitig in ein und derselben Atmosphäre und unter gleichen Bedingungen, so erhält man nach dem Schmelzen des Reifs eine Flüssigkeit, die etwas weniger reich an Hyperoxyd ist, als der daneben condensirte Thau, jedoch offenbar nur deshalb, weil in Form von Reif aus einem gegebenen Volum Luft auf ein und dieselbe Menge Hyperoxyd sich verhältnissmässig mehr Wasser niederschlägt, als in Form von Thau.

Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass ich mich auf dem Wege des Versuchs davon überzeugt habe, dass verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd eine beliebige Anzahl Mal abwechselnd durch und durch gefrieren und wieder aufthauen können, ohne dass hierdurch das Hyperoxyd in einer bestimmbaren Menge zersetzt würde.

E. Zur Frage über den Zustand, in welchem das Wasserstoffhyperoxyd in der Atmosphäre vorhanden ist.

Aus der Thatsache, dass das aus der atmosphärischen Luft an hinreichend erkälteten Oberflächen sich niederschlagende Wasser Wasserstoffhyperoxyd enthält, kann nicht so ohne Weiteres der Schluss gezogen werden, dass das letztere in der Atmosphäre in Dampfform enthalten ist. Denn es wäre möglich: 1) dass erst im Moment der Condensation die Bildung desselben vor sich geht, dass der Process des Condensirens das Bedingende (oder Mitbedingende) der Entstehung desselben ist, oder 2) dass erst nach der Verdichtung das flüssig gewordene Wasser sich unter dem Einfluss dieser oder jener Umstände zu einem Theil höher oxydirt.

Allein die letzteren beiden Annahmen erweisen sich als nicht stichhaltig. Zunächst werden sie durch folgendes Experiment widerlegt.

Stellt man an einem hellen Sommernachmittage im Freien, gleichviel ob im Schatten oder in der Sonne, zwei Condensationsapparate neben einander auf, von denen der eine wie gewöhnlich an freier Luft steht, der andere aber zugleich mit einer flachen Schale mit reinem Wasser sich auf einer geschliffenen Glasscheibe unter einer Glasglocke befindet, so findet man, dass der auf letzterem — also in einem von der freien Luft abgeschlossenen Raum — sich condensirende Thau entweder keine oder nur äusserst schwache Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd giebt, während der an freier Luft sich niederschlagende vergleichsweise reichliche Mengen davon enthält.

Ueberdies würde nicht einzusehen sein, warum der unmittelbar nach einem starken Regen bei übrigens günstigen Bedingungen (wolkenlosem Himmel, im Sommer, in den Nachmittagsstunden) künstlich bereitete Thau immer nur Spuren von Hyperoxyd enthält (s. oben), während der unter denselben Bedingungen nach anhaltender Trockne

Digitized by Google

erzeugte verhältnissmässig viel enthält. Der Regen wäscht eben aus der Luft das in ihr dampfförmig enthaltene Wasserstoffhyperoxyd aus.

Ich schliesse also: Das Wasserstoffhyperoxyd ist in der Atmosphäre nicht nur gelöst in dem in derselben schwebenden oder aus ihr sich niederschlagenden flüssigen oder festen Wasser enthalten, sondern auch — und ursprünglich vielleicht ausschliesslich — als Dampf. —

Für die Menge des zu irgend einer Zeit in der Atmosphäre, z. B. in 1 Liter derselben, vorhandenen Wasserstoffhyperoxyddampfes erhält man ein Maass in dem Gehalt des zu dieser Zeit künstlich bereiteten Thaus. Zur Berechnung derselben ist es erforderlich zu kennen:

a = die in 1 Grm. Thau gefundene Menge Wasserstoffhyperoxyd in Grm.,

t = die Temperatur der Luft,

t_1 = die Temperatur der Kühlfläche,

f = die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes in Mm.,

F = die der Temperatur t_1 der Kühlfläche entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes in Mm.

Dann findet man A die Menge Wasserstoffhyperoxyd, welche 1 (auf 0^0 und 760 Mm. reducirter) Liter Luft enthält, nach der Gleichung:

$$A = a \cdot \frac{1.294 \cdot 0.622}{760} \cdot \left[\frac{f}{1+\alpha t} - \frac{F}{1+\alpha t_1}\right] \text{Grm.},$$

worin 1.294 in Grm. das Gewicht eines Liters Luft in Moskau bei 0^0 und 760 Mm., 0.622 das spec. Gew. des Wasserdampfes und α ($= 0.00366$) den Ausdehnungscoëfficienten der Gase bezeichnet. Hierbei ist vorausgesetzt, dass mit dem sich verdichtenden Antheil des Wasserdampfes sich alles Wasserstoffhyperoxyd mit niederschlägt [1]).

Berechne ich nach dieser Formel den Werth für A beispielsweise für die Zeit von $10^h\ 30^m$ Vm. bis $2^h\ 30^m$ Nm. am 8. Juli 1874, wo auf 1 qm. Kühlfläche 0.25 Liter Thau (dies beiläufig) und in 1 Liter desselben 0.00040 Grm. H_2O_2 erhalten wurden, bei einer mittleren Lufttemperatur $t = 20.5^0$ C. und einem mittleren Dunstdruck $f = 8.4$ Mm., indem ich annehme, dass die Kühlfläche eine durchschnittliche Temperatur $t_1 = 6.0^0$ C. [2]) hatte, so ergiebt sich, dass während der genannten Zeit in 1 Liter Luft durchschnittlich vorhanden war:

0.000000000407 Grm. H_2O_2.

Nimmt man als specifisches Gewicht des Dampfes des Wasserstoffhyperoxyds das der Molekularformel H_2O_2 entsprechende, theo-

[1]) Diese Annahme wird der Wahrheit ziemlich nahe kommen.

[2]) Diese Temperatur mit völliger Genauigkeit zu bestimmen, hat im vorliegenden Fall einige Schwierigkeiten.

Digitized by Google

retische an, nämlich · 1.175, so würde 1 Liter desselben hierselbst 1.294 . 1.175 = 1.520 Grm. wiegen, und in 1 Liter Luft würden nur 0.000000268 CC. H_2O_2 Dampf gewesen sein, d. i. die Luft würde weniger als 3 Zehntausendmilliontel dem Volum nach Wasserstoffhyperoxyd enthalten haben. Dies aber ist das beobachtete Maximum.

Alles, was im Vorhergehenden (unter *D*) über die Beziehungen des Gehaltes des künstlichen Thaues an Wasserstoffhyperoxyd zur Tages- und Jahreszeit, sowie zu dem allgemeinen Zustand der Atmosphäre gesagt ist, hat seine Gültigkeit auch für den jeweiligen Gehalt der Luft an Wasserstoffhyperoxyddampf.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen deuten mit grosser Entschiedenheit darauf hin, dass bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxydes das Sonnenlicht eine hervorrage Rolle spielt.

Eine eingehendere Behandlung dieser Frage, sowie auch eine Besprechung der Beziehungen des atmosphärischen Wasserstoffhyperoxyds zu dem in der Luft angenommenen Ozon und dem in den atmosphärischen Wässern angenommenen Ammoniumnitrit behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau.

Den $\frac{\text{2. December}}{\text{20. November}}$ 1874.

---

488. C. Forst und Th. Zincke: Untersuchungen über Körper der Hydrobenzoïnreihe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 11. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Erste Mittheilung: Ueber die Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$.

Limpricht und Schwanert[1]) erwähnen in ihrer letzten Abhandlung über diese Alkohole, dass es ihnen gelungen sei, aus dem Stilbenbromid durch Behandeln mit Silberacetat und Eisessig und nachherigem Verseifen mindestens zwei isomere Modificationen: Toluylenalkohol und Isotoluylenalkohol zu erhalten, dass dieselben jedoch nur sehr schwierig von einander zu trennen gewesen seien. Sie theilen ferner mit, dass ein dritter isomerer Körper — Stilbenalkohol — durch Behandeln von Benzoïn mit alkoholischem Kali dargestellt werden könne, anscheinend aber identisch mit dem Hydrobenzoïn Ammann's und Fittig's sei, während das Isohydrobenzoïn der genannten Chemiker als vierte Modification an-

[1]) Ann. Ch. Pharm. 160, 177.

Digitized by Google

gesehen werden müsse. Ueber Identität oder Nichtidentität des Zinin'schen Hydrobenzoïns mit einem der genannten Körper sprechen sich Limpricht und Schwanert nicht bestimmt aus.

Die Existenz von vier isomeren Alkoholen $C_{14}H_{12}(OH)_2$ lässt sich mit unsern theoretischen Anschauungen recht wohl in Einklang bringen, wenn man in dreien derselben die Kohlenstoffgruppirung: C_6-C-C_6-C in dem vierten die Gruppirung $C_6-C-C-C_6$ annimmt. Die Bildung von 2 isomeren Modificationen aus dem Bittermandelöl findet durch diese Formeln eine hinreichende Erklärung; schwerer verständlich ist dagegen die Bildung von 2 Modificationen aus dem Stilbenbromid und einer dritten aus dem Benzoïn, da in beiden Körpern die Kette $C_6-C-C-C_6$ angenommen werden muss. Nur in sehr gezwungener Weise lassen sich vom Stilbenbromid zwei Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ herleiten. Die nächstliegende Vermuthung dürfte wohl die sein, dass das Bromid kein einheitlicher Körper ist, sondern isomere Verbindungen einschliesst; ist letzteres nicht der Fall, so könnten aus dem einheitlichen Bromid durch Austritt von 2 HBr verschiedene Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ entstehen, welche sich direct mit der vorhandenen Essigsäure zu Essigäthern addirten; es könnte auch während der Reaction eine sogenannte Umlangerung der Atomgruppen stattfinden, es könnte ferner an physikalische Isomerie bei chemischer Identität gedacht werden.

Derartige Annahmen dürfen aber nicht ohne Weiteres gemacht werden; es ist entschieden nöthig, zunächst experimentell die Constitution der genannten Verbindungen zu erforschen, ehe an eine Erklärung ihrer Bildung gedacht werden kann.

Durch die oben angedeuteten Formeln werden die mehrfach erwähnten Alkohole in sehr nahe Beziehungen zu dem von dem Einen von uns dargestellten Benzyltoluolen gebracht; sie stehen andrerseits in naher genetischer Beziehung zum Tolan, zum Benzoïn und Benzil und zur Benzilsäure, alles Körper, deren Studium schon verschiedene Chemiker beschäftigt hat. Unter diesen Umständen haben wir es für erlaubt gehalten, das Studium jener Verbindungen, welche wir vorläufig als Hydrobenzoïnalkohole bezeichnen wollen, wieder aufzugreifen und geben im Nachfolgenden die ersten Resultate unserer Untersuchung, alle Details und theoretischen Betrachtungen einer späteren Publication vorbehaltend.

Hydrobenzoïne aus Bittermandelöl.

Wir haben zunächst die Versuche von Ammann und Fittig [1]) wiederholt und sind, einige Punkte ausgenommen, zu denselben Resultaten gekommen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein

[1]) Ann. Ch. Pharm. 168, 67.

Digitized by Google

Gemisch von Bittermandelöl und Wasser haben wir Hydro- und Isohydrobenzoïn mit den von diesen Chemikern angegebenen Eigenschaften erhalten. Wir haben dann weiter die Versuche von Claus [1]) einer Wiederholung unterzogen und Natriumamalgam auf eine Lösung von Bittermandelöl in wasserhaltigem Aether einwirken lassen; auch hier entstehen Hydro- und Isohydrobenzoïn neben einander. Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man nach dem Verfahren von Zinin [2]) arbeitet, bei der Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Bittermandelöllösung entsteht ebenfalls in ziemlicher Menge Isohydrobenzoïn.

Ausser diesen Versuchen haben wir noch verschiedene andere angestellt; es wurde die Salzsäure durch Schwefelsäure ersetzt, an Stelle von Alkohol wurde Wasser angewendet und mit Salzsäure und mit Schwefelsäure gearbeitet; es wurde ferner in essigsaurer Lösung Zink und Natriumamalgam einwirken gelassen. Mit Ausnahme des letzten Versuches, welcher eine leidliche Ausbeute lieferte, wurde kein Hydrobenzoïn oder Isohydrobenzoïn erhalten, die Produkte waren harzige, zur Untersuchung untaugliche Körper.

Bei den erwähnten Bildungsweisen der beiden Hydrobenzoïne entstehen in mehr oder minder grosser Menge Nebenprodukte, so namentlich bei der Zinin'schen Methode. Wir haben diese Nebenprodukte stets berücksichtigt, aber niemals ohne eingreifende Veränderung wohl charakterisirte Körper aus ihnen erhalten können, wir haben nur constatiren können, dass die Gruppirung der Kohlenstoffatome die nämliche sein muss wie im Bittermandelöl, insofern bei der Oxydation stets reichliche Mengen von Benzoësäure erhalten wurden, niemals aber Körper, welche der Benzyltoluolreihe oder der Benzophenonreihe angehörten.

Auch aus Benzoïn haben wir durch Einwirkung von Natriumamalgam einen zweiwerthigen Alkohol dargestellt. Hierbei ist es ganz gleichgültig, unter welchen Bedingungen man arbeitet, ob in wässriger oder alkoholischer Lösung, ob warm oder kalt, immer wurde das gewöhnliche Zinin'sche Hydrobenzoïn erhalten, während sich Isohydrobenzoïn mit Bestimmtheit nicht nachweisen liess.

Die beiden aus Bittermandelöl dargestellten Alkohole haben wir dann noch der Einwirkung von Acetylchlorid, von Eisessig, von Essigsäureanhydrid, von Benzoylchlorid und von Phosphorpentabromid unterzogen und dadurch verschiedene gut charakterisirte Verbindungen erhalten. Hervorheben wollen wir hier nur, dass das Pentabromid ähnlich wie das Pentachlorid, beide Alkohole in ein und denselben Körper verwandelt, welcher seinen Eigenschaften zufolge identisch mit dem gewöhnlichen Stilbenbromid sein muss.

[1]) Ann. Ch. Pharm. 187. 92.
[2]) Ann. Ch. Pharm. 123. 125.

Digitized by Google

Hydrobenzoïne aus Stilbenbromid.

Bei der Darstellung dieser Alkohole haben Limpricht und Schwanert auf die Trennung der entstehenden Essigäther Verzicht geleistet; sie haben das Rohprodukt direct verseift und die Alkohole zu trennen gesucht. Wir haben diese Methode nicht befolgt, sondern unsere Aufmerksamkeit vorzugsweise auf die Reindarstellung der Essigäther gerichtet; wir haben ferner, um bessere Anhalte zur Vergleichung zu gewinnen, verschiedene Methoden zur Darstellung der Aether in Anwendung gebracht.

Zuerst wurde Stilbenbromid [1]) mit essigsaurem Kali und Alkohol einige Stunden auf 170 — 180° erhitzt; hierbei bildet sich neben Bromkalium eine grössere Menge von Monobromstilben $C_{14}H_{11}Br$, in kleinerer Menge entsteht Stilben, während sich Essigäther des Stilbens nicht nachweisen liessen. Der Alkohol wurde jetzt durch Eisessig ersetzt, auch hier entsteht neben etwas Monobromstilben in ziemlicher Menge Stilben, aber der grössere Theil des angewandten Bromids geht in Essigsäureverbindungen über: es wurden zwei Aether, ein basischer $C_{14}H_{12}\left\{\begin{matrix}OH\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$ und ein neutraler $C_{14}H_{12}\left\{\begin{matrix}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{matrix}\right.$ erhalten, welche sich beide von ein und demselben Alkohol, nämlich von dem Ammann'schen Isohydrobenzoïn ableiten. Wir haben diesen Versuch dreimal wiederholt, stets wurden die erwähnten beiden Aether erhalten, aber in keinem Fall ist es uns gelungen, ein zweites Hydrobenzoïn oder eine Verbindung desselben nachzuweisen.

An Stelle des essigsauren Kalis wurde dann essigsaures Silber gesetzt, also genau nach Limpricht und Schwanert gearbeitet; hierbei wird keine nennenswerthe Menge von Stilben regenerirt, aber es entstehen verschiedene Essigäther: zwei neutrale und ein basischer, welche den oben angegebenen Formeln entsprechen. Der eine neutrale, sowie der basische sind identisch mit den durch essigsaures Kali erhaltenen Verbindungen, sie liefern bei der Verseifung das Ammann'sche Isohydrobenzoïn, der zweite neutrale ist identisch mit dem Biacetat des Hydrobenzoïns; bei der Verseifung giebt er das von Zinin, von Ammann und von uns aus Bittermandelöl erhaltene Hydrobenzoïn.

Ein ganz ähnliches Resultat wurde erhalten als Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber und Xylol erhitzt wurde; neben dem neutralen Benzoësäureäther des Hydrobenzoïns war der neutrale

---

[1]) Das Stilben wurde nach der alten Methode aus Benzylsulfid dargestellt; auf die Reinigung wurde die grösste Sorgfalt verwendet, so dass wir unser Stilbenbromid für einen einheitlichen Körper ansehen müssen.

Digitized by Google

Isohydrobenzoïnäther gebildet worden; beide Aether besitzen ganz verschiedene Eigenschaften und können leicht getrennt werden.

Ausser den erwähnten in reinem, krystallisirten Zustande dargestellten Körpern, entstehen bei all diesen Reactionen aus dem Stilbenbromid noch harzige oder ölige Produkte, welche eine mehr oder weniger starke Reaction auf Brom geben. Auf den ersten Blick scheinen dieselben in die Kategorie der unerquicklichen Nebenprodukte zu gehören; dies ist jedoch keineswegs der Fall, denn beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefern sie mit derselben Leichtigkeit einen reinen zweisäurigen Alkohol, wie die krystallisirten Aether und zwar stets das Ammann'sche Isohydrobenzoïn, niemals Hydrobenzoïn. Wir sind deshalb geneigt, jene Produkte für einfache Derivate des Isohydrobenzoïns zu halten, welche identisch mit den krystallisirten sind, aber sich in einem andern molekularen Zustande befinden; bestärkt werden wir in dieser Ansicht durch den Umstand, dass einige der harzigen Körper nach monatelangem Aufbewahren anfangen krystallinisch zu werden. Möglich wäre es aber auch, dass hier intermediäre Verbindungen, entsprechend der Formel: $C_{14}H_{12}\left\{\begin{matrix}Br\\O\,C_2H_3O\end{matrix}\right.$ vorliegen, welche beim Verseifen recht wohl einen zweiwerthigen Alkohol geben können.

Wir haben also aus ein und demselben Stilbenbromid bei Anwendung von essigsaurem Kali neben Stilben nur Isohydrobenzoïnderivate erhalten, während durch Silbersalze kein Stilben, wohl aber Hydro- und Isohydrobenzoïnverbindungen gewonnen wurden. Ein derartiges Resultat spricht zunächst gegen die oben angenommene Individualität des angewandten Stilbenbromids; bei dem Vorhandensein mehrerer Modificationen desselben könnte das essigsaure Kali die eine in Stilben, die andere in Isohydrobenzoïnacetat überführen, während durch Silbersalze aus beiden Modificationen die entsprechenden zweiwerthigen Alkohole gebildet würden.

Verlaufen die Reactionen in dieser Art und Weise und bestehtt das Stilbenbromid thatsächlich aus zwei isomeren Modificationen, leite es sich also von zwei verschiedenen Stilbenen ab, so muss das durch essigsaures Kali regenerirte Stilben nach dem Ueberführen in Bibromid beim nochmaligen Behandeln mit essigsaurem Kali wieder vollständig in ein Stilben zurückgehen, beim Behandeln mit essigsaurem Silber muss es dagegen vorzugsweise Hydrobenzoïn liefern. Wir haben beide Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt; die erhaltenen Resultate sprechen aber gegen die obige Vermuthung, denn das Bromid aus dem regenerirten Stilben verhält sich genau wie gewöhnliches Bromid; mit essigsaurem Kali liefert es Stilben und Isohydrobenzoïn, mit essigsaurem Silber die beiden Hydrobenzoïne.

Digitized by Google

Auch das oben erwähnte Verhalten der beiden Alkohole gegen Phosphorpentabromid spricht gegen die Annahme verschiedener Stilbenbromide; beide Alkohole liefern Bromide, welche in ihren Eigenschaften derartig übereinstimmen, dass an eine Identität kaum gezweifelt werden kann, während doch wohl, wenn ein Gemisch als Ausgangspunkt gedient hätte, zwei verschiedene Bromide hätten resultiren müssen, es sei denn, dass man die unwahrscheinliche Annahme macht, beide Bromide seien trotz ihrer übereinstimmenden Eigenschaften doch chemisch verschieden. Diese letztere Frage wird sich übrigens auch experimentell entscheiden lassen; es wäre nur nöthig aus den beiden Alkoholen die zugehörigen Bromide darzustellen und mit essigsaurem Kali oder essigsaurem Silber zu behandeln. Unser Vorrath an Hydro- und Isohydrobenzoïn hat leider nicht gestattet, diesen wichtigen Versuch schon jetzt auszuführen, wir müssen bis zur Darstellung neuer Quantitäten warten.

Aus unsern Versuchen ergiebt sich demnach mit grosser Bestimmtheit, dass die vier von Limpricht und Schwanert angenommenen Alkohole $C_{14}H_{12}(OH)_2$ nicht existiren, sondern auf zwei reducirt werden müssen, auf das Zinin'sche Hydrobenzoïn und das von Fittig und Ammann zuerst rein dargestellte Isohydrobenzoïn. Der Toluylen- und Isotoluylenalkohol von Limpricht und Schwanert sind keine chemischen Individuen, sondern Gemenge der beiden Hydrobenzoïne, der Stilbenalkohol ist eine reine Verbindung und identisch mit Zinin's Hydrobenzoïn. Da beide Hydrobenzoïne von anscheinend einheitlichen Körpern — von Bittermandelöl und von Stilbenbromid — sich herleiten, so ist ihre Isomerie nicht ohne Weiteres verständlich, sie bedarf zur Erklärung weiterer Versuche. Wir haben mit den letzteren bereits begonnen, wollen ihre Mittheilung aber einer zweiten Publikation vorbehalten, und geben im Nachfolgenden nur noch eine Zusammenstellung der wichtigeren, bis jetzt von uns dargestellten Verbindungen; wir bemerken ausdrücklich, dass sämmtliche Aether durch Verseifen geprüft wurden, ob der in ihnen angenommene Alkohol thatsächlich darin enthalten sei.

Hydrobenzoïn.

Bibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und in Aether schwer löslich; Schmelzpunkt 233°.

Biacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit Silberacetat, aus Bittermandelöl-Hydrobenzoin durch Einwirkung von

Isohydrobenzoïn.

Bibromid $C_{14}H_{12}Br_2$. In Alkohol und in Aether schwer löslich; Schmelzpunkt 232°.

Biacetat $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit essigsaurem Silber und mit essigsaurem Kali dargestellt; aus Monacetat

Digitized by Google

Acetylchlorid und von Essigsäure erhalten. Schöne, prismatische Krystalle, in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich; Schmelzpunkt 134°.

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$. Aus Bittermandelöl-Hydrobenzoïn mit Essigsäure erhalten. Lange, in Alkohol leicht lösliche Nadeln; Schmelzpunkt 84°.

Bibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber, aus Hydrobenzoïn mit Benzoylchlorid erhalten. Kleine, in heissem Alkohol sehr schwer lösliche, in heisser Essigsäure leichter lösliche Nadeln; Schmelzpunkt 246—247°.

durch Essigsäureanhydrid und durch Acetylchlorid, aus Bittermandelöl-Isohydrobenzoïn mit Essigsäureanhydrid erhalten. Krystallisirt in Blättern oder gut ausgebildeten Prismen, die beide rhombisch zu sein scheinen. Die Blätter schmelzen constant bei 117—118°, die Prismen das erste Mal bei 117—118°, beim zweiten oder dritten Mal dagegen bei 105 bis 106°. Durch Umkrystallisiren aus den Blättern gewonnene, prismatische Krystalle zeigen dasselbe Verhalten, beim zweiten Mal schmelzen sie bei 105—106°.

Monacetat $C_{14}H_{12}(OH)(C_2H_3O_2)$ aus Stilbenbromid mit essigsaurem Kali oder essigsaurem Silber erhalten. Kurze, dicke Nadeln, in Alkohol leicht löslich; Schmelzpunkt 87—88°.

Bibenzoat $C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. Aus Stilbenbromid mit benzoësaurem Silber erhalten, nicht durch Benzoylchlorid darstellbar. Spröde, weisse Nadeln in heissem Alkohol leicht löslich, Schmelzpunkt 153 bis 154°.

---

489. J. Piccard: Ueber Protamin, Guanin und Sarkin, als Bestandtheile des Lachssperma.

(Eingegangen am 12. Decbr; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Am Anfang dieses Jahres hat F. Miescher (Verhandl. der naturforsch. Ges. in Basel) eine bemerkenswerthe histochemische Untersuchung der Spermatozoën einiger Wirbelthiere publicirt, aus welcher derjenige Theil, welcher sich auf eine von ihm entdeckte organische Basis, das Protamin, bezieht, auszugsweise in diesen Berichten (VII, No. 6 pag. 376 und Berichtigung No. 8 S. 666) erschienen ist.

Da einerseits eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes in

Digitized by Google

rein physiologischer Richtung Hrn. Miescher näher lag, und andrerseits einige von ihm berührte Punkte ihm noch einer genaueren Prüfung von chemischer Seite zu bedürfen schienen, hat er mich gebeten diese Arbeit zu übernehmen. In fast allen Punkten stimmen nun meine Resultate mit den seinigen überein; in einem aber weichen sie etwas ab, so dass eine Berichtigung seiner Angaben noch vor Jahresschluss ihm erwünscht ist.

Hr. Miescher giebt nämlich an, dass der Salzsäureauszug des gereinigten Lachssperma, nach der Fällung des Protamins mit Platinchlorid, keine andere Basis mehr enthalte, weil er auf die gewöhnlichen Mittel wie Phosphormolybdänsäure und Jodquecksilberkalium nicht reagirt. Er giebt ferner an, dass bei langsamer Verdunstung das salzsaure und das salpetersaure Protamin in Krystallen des orthorhombischen Systems (oP, ∞P) erhalten werden können, und endlich dass ein Protaminsalz nach wiederholtem Eindampfen mit conc. Salzsäure einen festen, weissen Rückstand hinterlasse, welcher mit Salpetersäure und Natron die bekannte Xanthinreaction zeige, was auf eine Verwandtschaft des Protamins mit den Körpern dieser Gruppe hinweisen würde.

Bei näherer Untersuchung der angeblichen Krystalle von salzsaurem und salpetersaurem Protamin habe ich jedoch stets gefunden, dass sie lediglich aus Sarkin- und Guaninsalzen bestehen. Auf der andern Seite habe ich beobachtet, dass reines salzsaures Protamin mit Salzsäure eingedampft, einen zähen, hygroscopischen, amorphen Rückstand hinterlässt, welcher die Xanthinreaction nicht zeigt. Es folgt daraus, dass genannte Körper nicht als Derivate des Protamin anzusehen sind, sondern dass sie neben demselben im Lachssperma praeexistirend enthalten sind. Die Mitfällung einer geringen Menge davon mit Platinchlorid, würde die von Miescher am salzsauren Protamin beobachtete Krystallbildung und die so empfindliche Xanthinreaction erklären. Dass ferner nach Miescher's Darstellungsmethode mittelst Quecksilbernitrat die Gesammtmasse des Guanin-Sarkin als leicht krystallisirbare Salze im salpetersaurem Protamin enthalten sein muss, ist selbstverständlich.

Zu meiner Untersuchung habe ich mich sowohl des vollkommen reinen, reifen Secretes, sog. Lachsmilch, wie es allerdings etwas umständlich durch Auspressen am Thiere selbst gewonnen werden kann, als auch der weniger reifen ganzen Testikel bedient. Das durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol von Fett, Lecithin und Cholesterin gereinigte Material, wurde mit kalter 1procentiger Salzsäure fein zerrieben und mehrere Male nach einander je 6 Stunden lang extrahirt. Im ersten Auszug war, neben geringen Mengen von unorganischen Salzen, nichts anderes als Protamin nachzuweisen. Auch

Digitized by Google

der zweite Auszug stellt eine fast reine Lösung dieser Basis dar[1]). Aber im dritten und noch mehr in den folgenden nimmt die ausgezeichnete Ferrocyankaliumreaction ab, und dafür giebt eine ammoniakalische Silberlösung den bekannten dickgelatinösen Niederschlag der Xanthinbasen. Zur vollständigen Extraction des Rückstandes, welcher neben etwas Eiweisstoffen wesentlich aus Nuclein besteht, muss man warme und etwas stärkere Säure anwenden. Die ersten Extracte können zweckmässig mit Platinchlorid auf Protamin verarbeitet werden; die letzteren geben nach dem Abdampfen zu einem kleinen Volum eine krystallinische Ausscheidung, welche alle Eigenschaften der Xanthinkörper zeigt.

Behufs Trennung der drei Basen, Guanin, Sarkin und Xanthin, wurde die wässerige Lösung der gereinigten Krystalle in überschüssige, concentrirte Ammonflüssigkeit eingetragen, in welcher der erst genannte Körper allein unlöslich ist. Der weisse Niederschlag erwies sich bei der Analyse in der That als ein Guanin, in welchem noch eine geringe Menge Sarkin den Stickstoffgehalt etwas herabdrückt.

	Gefunden.	Berechnet.
C	39.42	39.73
H	4.11	3.31
N	45.13	46.35
O	11.04	10.61
Asche	0.30	—

In der ammoniakalischen Flüssigkeit bildeten sich nach Reduction zu einem kleinen Volum und Zusatz von etwas Essigsäure harte, kugelige Krystallanhäufungen, welche sich als ein mit Guanin stark verunreinigtes Sarkin erwiesen. Gefunden 42.84 pCt. N, berechnet 41.18.

Um zu entscheiden ob auch Xanthin vorhanden sei, was übrigens nach dem viel niedrigeren Stickstoffgehalt desselben (36.84 pCt.) kaum mehr zu erwarten war, wurde nach Neubauer das Sarkin in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat gefällt, der kleisterartige Niederschlag behufs besserer Filtration, durch heftiges Schütteln zertheilt und in heisser Salpetersäure von 1.1 sp. Gew. aufgelöst. Beim Erkalten schied sich alles wieder aus, so dass nach 4 Stunden das Filtrat mit Ammoniak übersättigt, kaum eine Trübung gab: es ist somit kein Xanthin, oder jedenfalls nur wenig davon vorhanden.

Was das Mengenverhältniss der beiden Basen Guanin und Sarkin betrifft, so schätze ich es approximativ gleich, und zwar zusammen

[1]) Dieser Umstand hat offenbar Miescher veranlasst, die Anwesenheit anderer Basen für völlig ausgeschlossen zu halten, und die — von ihm übrigens nur in geringen Mengen erhaltenen — Krystalle als selbstverständlich dem Protamin und seinen Zersetzungsprodukten zugehörig zu betrachten.

Digitized by Google

auf 5 pCt. in unreifem und 6—8 pCt. in reifem, gereinigten Samen. Auf eine genauere quantitative Bestimmung habe ich es so wenig abgesehen, als auf die Auffindung einer neuen Methode zur scharfen Trennung dieser Körper. So viel steht fest, dass die Zusammensetzung des Lachssperma, wie sie Miescher (Seite 37 seiner Originalabh.) angiebt, in der Weise revidirt werden muss, dass diese 5—8 pCt. Guanin-Sarkin zum Theil auf das Nuclein, zum Theil auf die Eiweissstoffe, welche letztere durch Verlust bestimmt worden waren, vertheilt werden müssen.

Das Vorkommen von so bedeutenden Quantitäten jenes seltenen Körpers in einem leicht zu beschaffenden Material, möchte für Physiologen und Chemiker von einigem praktischen Interesse sein,

---

Was das Protamin selbst betrifft, kann ich in fast allen Punkten die Angaben Miescher's bestätigen, und will hier nur Weniges beifügen.

Zur Vorarbeitung ist es sehr zu empfehlen nur vollkommen reifes Secret vom Monat December zu verwenden, indem unreife Organe, abgesehen von ihrem geringeren Protamingehalt, eine leimartige Substanz enthalten, welche, theilweise durch Platinchlorid fällbar, der salzsaueren Protaminlösung eine emulsive Beschaffenheit ertheilt und das Absetzen des Platinsulfids ungemein erschwert. Dann fand ich es sehr zweckmässig, um gleich einen reinen, pulverigen Niederschlag zu erhalten, stets die Protamin- in die Platinlösung tropfenweise zu giessen. Verfährt man umgekehrt, so bekommt das Doppelsalz in Folge von grossen Mengen, mechanisch eingeschlossenen, unveränderten salzsauren Protamins, eine solche harzig-pflasterartige Beschaffenheit, dass man nachher nicht weiss, wie man es weiter verarbeiten soll. Wenn man es nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure soweit getrocknet hat, um es zerreiben zu können, so nimmt es beim Benetzen mit Wasser gleich dieselbe Beschaffenheit wieder an. Wenn man es dagegen mit einer Platinchloridlösung benetzt, bleibt es immer körnig. Um ein Basischwerden des Salzes zu verhüten, habe ich es stets mit verdünntem Platinchlorid ausgewaschen und letzteres schliesslich mit absolutem Alkohol verdrängt.

Von den 5 analysirten Präparaten Miescher's verdienen nach meiner Ansicht die zwei letzteren, wo die Fällung in der angegebenen Weise stattgefunden hatte, am meisten Vertrauen. Mit denselben stimmt auch folgende Analyse eines nach einer anderen Methode bereiteten Präparates (siehe unten) so weit überein, dass man daraus entnehmen kann, es hier mit einem individualisirten Stoff zu thun zu haben. Freilich führen sie alle drei, weniger zur Formel $C_9 H_{20} N_5 O_2$ welche Miescher auf Grund seiner drei ersten Analysen für die or-

Digitized by Google

ganische Substanz annehmen zu müssen glaubte, als viel mehr annähernd zur Formel $PtCl_4 + 2 (HCl . C_8 H_{16} N_4 O_2)$

	Gefunden.
Pt	24.64
Cl	26.45
N	15.03
C	22.80 und 22.78
H	4.15 und 4.40
O	6.93.

Zur vorstehenden Analyse ist zu bemerken, dass auf eine etwaige Cyanbildung beim Glühen mit Aetzkalk zur Chlorbestimmung keine Rücksicht genommen worden ist. Aus dem hohen Wasserstoffgehalt geht hervor, dass man es hier mit einer sehr gesättigten Verbindung zu thun hat.

Was das salpetersaure Protamin anbelangt, so kann man es, nachdem ein gleichzeitiges Vorkommen von Guanin und Sarkin nachgewiesen ist, nicht mehr nach Miescher's Angabe durch Extraction des Samens mit Salpetersäure, Fällen mit Quecksilbernitrat und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Man geht am besten vom salzsauren Salze aus, welches durch 2malige Fällung des Platindoppelsalzes leicht rein zu beschaffen ist, indem man es mit Silbernitrat versetzt und die Lösung vom überschüssigen Silber durch Schwefelwasserstoff befreit. Im Vacuum eingedampft, scheidet es sich bei einem gewissen Grade der Concentration aus der sauren Flüssigkeit in Form von grossen, schweren Tropfen aus, welche nach längerem Stehen in der Kälte eine butterartige Consistenz annehmen. Schliesslich trocknet es zu einer festen krystalloïdischen Masse ein. Ob nicht unter günstigen Umständen die Protaminsalze, von welchen ich eine Anzahl darzustellen versucht habe, wirkliche Krystalle geben können, bleibt vor der Hand eine offene Frage.

Schliesslich habe ich eine Beobachtung zu erwähnen. Nimmt man zur Extraction des Samens statt kalter, verdünnter Salzsäure eine 4procentige und untersucht deren Wirkung durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad, so erhält man eine saure Lösung, welche in hohem Grade die Eigenschaft der Wismuth- und Antimonsalze besitzt, beim Giessen in Wasser eine intensiv-milchige Trübung zu erzeugen. Der weisse Niederschlag, welcher aus lauter kleinen öligen Tröpfchen besteht, setzt sich bald zu Boden und vereinigt sich nach und nach zu grösseren Tropfen. Nachdem die darüber stehende Flüssigkeit abgegossen worden war, wurde er vier Mal hintereinander in warmer Salzsäure wieder aufgelöst und durch Giessen in viel Wasser — scheinbar ohne grossen Verlust — wieder erzeugt. Da reines salzsaures Protamin ein solches Verhalten nicht im geringsten

Digitized by Google

zeigt, lag die Vermuthung des Vorhandenseins einer neuen Basis nahe, die sich jedoch nicht als richtig erwies. Wird nämlich die sauere Lösung mit Platinchlorid gefällt, so besteht der gelbe Niederschlag lediglich aus Protamindoppelsalz, dessen Zusammensetzung ich oben angegeben habe, und es bleibt im Filtrat der säureartige Körper, an welchen das Protamin gebunden war. Derselbe ist offenbar aus der Zersetzung des Eiweiss oder des Nuclein unter der Einwirkung der warmen Salzsäure entstanden; wesshalb die Empfehlung Miescher's zur Gewinnung von reinem Nuclein mit kalter verdünnter Säure möglichst rasch zu arbeiten, vollkommen begründet ist.

Basel, 9. December 1874.

---

490. L. F. Nilson: Ueber Verarbeitung Selenschlamms.

(Eingegangen am 12. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Aus einer soeben unter die Presse gegebenen Arbeit über die Salze der selenigen Säure[1]) entnehme ich diesmal Folgendes über Darstellung von Selen aus Selenschlamm. Um diese Untersuchung auszuführen, habe ich nämlich schon längst eine erhebliche Quantität Selen aus Schlamm von der Faluner Schwefelsäurefabrik nach einer Methode sehr leicht gewonnen, die auch Otto Petterson[2]) benutzt hat; da aber seine Abhandlung nur in schwedischer Sprache veröffentlicht ist, glaube ich im Interesse des chemischen Publikums zu handeln, wenn ich die genannte Methode mittheile.

Dieser Schlamm, der ung. 2.5 pCt. Selen enthält, lässt sich nicht nach der von Böttger[3]) herrührenden und von Otto[4]) empfohlenen Methode verarbeiten. Beim Kochen mit Natriumsulfit wirkt nämlich das im Schlamm vorhandene Bleisulfat auf das gebildete Natriumselenohyposulfit unter Bildung von Selenblei, Natriumsulfat und freier Schwefelsäure zerlegend ein. Kocht man nach Angabe Böttger's bis zur Schwarzfärbung des Schlamms, so lässt sich Selen in der Lösung nicht mehr entdecken; kocht man dagegen nur einen Augenblick, so scheidet Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung zwar rothes Selen ab, dessen Menge sich jedoch bei fortgesetzter Erhitzung schnell vermindert, um endlich ganz zu verschwinden; so zeigten Versuche in Proberöhrchen, dass eine Minute schon ausreicht, um alles Selen aus der Lösung wegzuschaffen. Jedenfalls ist es nicht möglich, die genannte Zerlegung zu verhindern, weshalb die Methode ganz un-

[1]) *Researches on the salts of selenious acid* in *Nova Acta* der Societät der Wissensch. zu Upsala Ser. III. Vol. III.

[2]) *Om selensyrans alunarter* etc. Upsala 1872.

[3]) Journ. f. prakt. Ch. XCIV, 439.

[4]) Lehrb. d. Ch. I, 684.

Digitized by Google

brauchbar ist, sobald der Schlamm solche Verbindungen enthält, welche wie das Bleisulfat störend einwirken. Dies muss auch der Fall sein, wenn man Flugstaub nach Böttger's Verfahren behandelt; sofern er nämlich Kupfersulfat enthält, kann man nicht verhindern, dass wenigstens ein Theil des Selens als unlösliches Selenkupfer im Rückstande bleibt.

Mit bestem Erfolge kann man dagegen Cyankalium als Lösungsmittel statt Natriumsulfit anwenden, und unter allen eingeschlagenen Wegen zur Verarbeitung Selenschlamms verdient dieser seiner Einfachheit und Billigkeit halber den Vorzug. Man bekommt nämlich für 2 Th. verbrauchten Cyankaliums ung. 1 Th. Selen und braucht nur den ausgewaschenen Schlamm mit der ziemlich concentrirten Cyankaliumlösung bei 80—100° zu digeriren, bis eben die rothe Farbe desselben in ein reines Grau verwandelt ist, den Rückstand mit siedendem Wasser auszulaugen, bis Chlorwasserstoffsäure keine röthliche Opalisirung des Wassers mehr verursacht, die Flüssigkeit zu filtriren und Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, um das Selen in kirschrothen Flocken ausgeschieden zu erhalten, indem die frei gemachte Selenocyanwasserstoffsäure sich beinahe augenblicklich in Selen und Cyanwasserstoff zerlegt; der zugleich gelöste Schwefel bleibt aber in der Lösung als Rhodanwasserstoffsäure zurück.

Von den im Schlamme vorhandenen verschiedenen Körpern enthält das so gewonnene Selen nur ein wenig Kupfer und Eisen und möglicherweise auch Spuren von Quecksilber. Die beiden erst genannten Metalle werden nämlich als Doppelcyanüre von Cyankalium aus dem Schlamme gelöst und da Chlorwasserstoffsäure aus einer klar bleibenden Mischung von Ferrocyankalium und Kaliumkupfercyanür augenblicklich unlösliches Ferrocyankupfer abscheidet, so fällt diese Verbindung mit dem Selen nieder. Kommt auch Quecksilber vor, so rührt dies wahrscheinlich von unvollständiger Zersetzung des gebildeten Kalium-Quecksilbercyanides durch Chlorwasserstoffsäure her.

Um das kupfer- und eisenhaltige Selen zu reinigen, versuchte ich dasselbe in Natronlauge zu lösen, voraussetzend, dass die fremden Beimischungen als unlösliche Selenmetalle sich dabei abscheiden sollten — doch vergebens. Aus der filtrirten, alkalischen Flüssigkeit schlug Chlorwasserstoffsäure ein durchaus fein vertheiltes, dunkelfarbiges Selen nieder; dasselbe gab aber mit Salpetersäure eine grüne, kupferhaltige Lösung, aus welcher ein reines Produkt folgendermassen gewonnen ward.

Ich verdampfte die salpetersaure Lösung zur Trockenheit im Wasserbade und hatte dabei Gelegenheit zu beobachten, dass man, wenn die Abdampfung allzu schnell fortschreitet, besonders wenn die Salpetersäure im grossen Ueberschusse vorhanden ist, leicht einen nicht unbedeutenden Verlust an seleniger Säure erleiden kann, denn

Digitized by Google

sie wird mit den sauren Dämpfen fortgerissen. Der Rückstand von Anhydrid bildet sehr schöne, seideglänzende, verfiltzte, weisse Nadeln, die nur ein wenig ins Grüne spielen. Durch Sublimation befreie ich endlich dieses Anhydrid von den fremden Stoffen und führe diese Operation in einem auf den Verbrennungsofen gelegten Rohre von schwer schmelzbaren Glase aus, indem ich, nachdem dasselbe in der Mitte zusammengezogen und mit einem Asbestpropf abgetheilt worden ist, das Anhydrid in die eine Abtheilung hineinbringe und einen mässig schnellen, mit Schwefelsäure und Baumwolle gereinigten Luftstrom mittelst eines Aspirators durch das Rohr sauge. Das ganze Rohr wird erst gelinde erhitzt, um noch zurückgehaltene Salpetersäure auszutreiben, dann stärker, aber nur die Abtheilung, in der das Anhydrid sich befindet. Die Dämpfe des reinen Anhydrids werden so mit dem Luftstrom in die zweite Abtheilung des Rohrs fortgeführt und condensiren sich dort in sehr schönen, langen, weissen Krystallen, oder, wenn die Quantität grösser ist, in harten, dicken Krystallkrusten.

Möglicherweise ist das so gewonnene Produkt noch mit sehr kleinen Quantitäten Quecksilberselenit verunreinigt, welches man schon bei seiner Lösung in Wasser bemerken kann, denn, wenn dies der Fall ist, erhält man einen weissen, unlöslichen Rückstand dieses Salzes, weil es kaum von seleniger Säure angegriffen wird. Um das Quecksilber zu entfernen, sättigt man die Lösung des Anhydrids mit Natriumcarbonat [1 Th. SeO^2 mit 1 Th. $Na^2 CO^3$], trocknet das Natriumselenit ein und glüht endlich zur Verflüchtigung des Quecksilbers. Aus dem Rückstand schlägt Schweflige- und Chlorwasserstoffsäure chemisch reines Selen nieder.

Upsala, Universitätslaboratorium 7. December 1874.

I.

491. Friedrich Gramp: Ueber Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen.

(Aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.)

(Eingegangen am 7. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Lange Zeit war man allgemein der Ansicht, das Chlor könne aus allen Brom- und Jodmetallverbindungen Brom und Jod, das Brom aus allen Jodmetallverbindungen das Jod freimachen, während in den sauerstoffhaltigen Säuren der Halogene die Affinitätsverhältnisse umgekehrt seien. Nach den Untersuchungen von Kaemmerer über die Affinitätsverhältnisse der drei Halogene in Oxysäuresalzen [1]) schien es

[1]) Poggendorff's Annalen 138, 390.

Digitized by Google

nicht uninteressant, die allgemein geltende, aber durchaus nicht experimentell festgestellte Ansicht einer faktischen Prüfung zu unterwerfen. Zu diesem Zwecke habe ich eine Versuchsreihe begonnen, deren seitherige Ergebnisse ich kurz mitzutheilen mich veranlasst sehe, da kürzlich Potilizin ebenfalls Versuche in dieser Richtung[1]) publicirt hat.

Zunächst unterwarf ich drei Mercuriverbindungen des Quecksilbers der Einwirkung der drei Halogene.

Quecksilberchlorid wurde durch 6stündiges Erhitzen mit Jod und Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° zum grossen Theile zersetzt; die Röhre war nach dem Erkalten mit langen, rothen Nadeln von Quecksilberjodid erfüllt, und in der Lösung Chlorjod nachweisbar. Da diese Reaction durch Jodwasserstoffsäure, aus etwa dem Jod und Quecksilberchlorid beigemengter organischer Substanz oder Wasserzersetzung entstanden, verursacht sein konnte, wurde völlig reines und trocknes Jod durch Erhitzen von geschmolzenem Jodkalium mit geschmolzenem Kaliumbichromat dargestellt, durch Umkrystallisiren gereinigtes Quecksilberchlorid durch Sublimation im Chlorstrome von etwa vorhandenen fremden Beimengungen befreit, und die beiden so gereinigten Materialien im Verhältniss von 1 Mol. Jod zu 1 Mol. Quecksilberchlorid wiederholt im Rohre auf 250° erhitzt. Nach 6 Stunden war auch in diesem Falle eine partielle Zersetzung eingetreten; die schönsten, rothen Quecksilberjodidkrystalle erfüllten die Röhre, und es konnte von diesen durch vorsichtiges Erhitzen sehr leicht das vorhandene flüssige Chlorjod abdestillirt werden. Unzweifelhaft erfolgt die Zersetzung im Sinne der Formelgleichung:

$$Hg\,Cl_2 + 2J_2 = Hg\,J_2 + 2J\,Cl.$$

Als Quecksilberchlorid mit unter ähnlichen Cautelen dargestelltem, reinem Brom im zugeschmolzenen Rohre während 6 Stunden auf 250° erhitzt wurde, trat ebenfalls eine partielle Zersetzung ein. Nach dem Verdampfen des Broms auf dem Wasserbade konnten in dem Rückstande beträchtliche Mengen Quecksilberbromids nachgewiesen werden.

Quecksilberbromid wurde dagegen durch Erhitzen mit Jod allein, und mit Jod und Wasser auf 250° nicht verändert.

Es schien nach diesen überraschenden Ergebnissen nicht überflüssig, auch die Einwirkung der drei Halogenwasserstoffsäuren auf die drei Quecksilberhalogenide zu studiren. Meine Versuche ergaben, dass Quecksilberchlorid und Quecksilberbromid von rauchender Jodwasserstoffsäure sofort bei gewöhnlicher Temperatur völlig in das Jodid verwandelt werden, während Quecksilberjodid von rauchender Chlor- und Bromwasserstoffsäure auch beim lang anhaltenden Kochen

[1]) Diese Berichte VII, 733.

Digitized by Google

und Abdestilliren dieser Säuren nicht die mindeste Zersetzung erleidet.

Quecksilberchlorür wird von rauchender Jodwasserstoffsäure zuerst in das rothe Jodid verwandelt, dieses aber durch überschüssige Säure erst wieder zu grünem Jodür reducirt.

Ganz verschieden verhalten sich die Halogenverbindungen anderer Metalle. So wird Bariumjodid von rauchender Chlorwasserstoffsäure leicht und vollständig zersetzt. Führt man die Reaction in einem Destillirapparate aus, so lässt sich nach dem Eindampfen zur Trockne keine Spur von Jod mehr in dem Rückstande nachweisen, und das Destillat besteht aus rauchender Jodwasserstoffsäure. Ich hoffe durch diese oder eine analoge Reaction, Einwirkung von rauchender Chlorwasserstoffsäure auf ein leicht darstellbares Metalljodid, zu einer sehr bequemen Darstellungsweise von rauchender Jodwasserstoffsäure ohne Anwendung von Phosphor zu gelangen, und habe zu diesem Zwecke besonders das Zinkjodid, das durch directe Einwirkung von Zink, Jod und Wasser leicht erhalten werden kann, im Auge.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der freien Halogene zu den Lösungen der edlen Metalle; auf Gold- und Platinchlorid, sowie Palladiumchlorürlösungen wirkt Jod nach längerer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. In Palladiumlösung entsteht das bekannte schwarze Palladiumjodür; in Goldlösung bilden sich grosse gelbe Krystallblätter von Goldjodür:

$$Au\,Cl_3 + 4\,J = Au\,J + 3\,J\,Cl.$$

Platinchlorid wird einfach zu gelben schwerlöslichen Krystallen von Platinchlorür reducirt.

$$Pt\,Cl_4 + 2J = Pt\,Cl_2 + 2J\,Cl.$$

Werden Arsentrichlorid und Jod trocken im Rohre auf 100° erhitzt, so scheiden sich in der Kälte sehr schöne rothe Krystalle aus, die Chlor und Jod enthalten, und in die Reihe der Arsensäure gehören, da sie nach dem Reinigen bei der Zersetzung mit Silbernitrat rothbraunes Silberarseniat bilden. Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Arsentrichlorid mit Chlorjod.

Antimonpentachlorid wird durch Erhitzen mit Jod auf 100° im geschlossenen Rohre zersetzt, und es scheiden sich beim Erkalten schwarze Krystalle aus, die neben Antimon Chlor und Jod enthalten.

Es geht schon aus diesen fragmentarischen Versuchen hervor, dass die bisherige Annahme über die Affinitätsgrösse des Chlors, Broms und Jods in binären Verbindungen eine völlig falsche und keine absolute, sondern vielmehr nur eine relative und von dem mit einem Halogene verbundenen Körper abhängige ist.

Digitized by Google

II.

492. Hermann Kaemmerer: Ueber die Darstellung von Cadmiumkrystallen.

(Aus dem Laboratorium der Königl. Industrieschule zu Nürnberg.)

Bis jetzt scheint metallisches Cadmium in wohl ausgebildeten grösseren Krystallen nur selten oder gar nicht erhalten worden zu sein, da sich nur spärliche und unbestimmte Notizen in der Literatur über die Krystallformen dieses interessanten Metalles vorfinden. Nach diesen sollen die Formen desselben dem regulären Systeme angehören, nach Gmelin Octaëder sein. Wahrscheinlich beziehen sich diese Angaben auf Cadmium, das durch Zink aus einer Lösung gefällt, oder durch den galvanischen Strom abgeschieden wurde.

Ich habe gefunden, dass man durch Destillation des Metalles im Wasserstoffstrome regelmässig ausgebildete, silberweisse Krystallindividuen von zum Theil ansehnlicher Grösse (6—8 Mm.), und auffallend starkem Lichtbrechungsvermögen erhalten könne, und habe wiederholt auf diese Weise grössere Mengen davon dargestellt. Die Formen scheinen reguläre Octaëder, Dodekaëder und flächenreichere Combinationen des regulären Systemes zu sein, die durch ihre Schönheit und die Leichtigkeit ihrer Darstellung eine erschöpfende krystallographische Untersuchung wohl verdienen.

Die Ausführung des auch für Vorlesungszwecke geeigneten Versuches geschieht einfach durch Erhitzen von Cadmiumstücken in einem schwer schmelzbaren, etwa 40 Cm. langen, an einem Ende zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre, das ein rascher Wasserstoffstrom durchströmt. Das Cadmium verdampft und verdichtet sich an den kalten Stellen des Rohres in vielen kleinen und grossen Tropfen, von denen ein jeder beim Erkalten zu einem isolirten Krystalle erstarrt. Häufig zeigt die eine Seite des Krystalles die hohle Form der Röhrenwandung, doch finden sich auch viele vollkommen ausgebildete Individuen unter den Produkten einer Destillation, wozu ich gewöhnlich 5—10 Grm. Cadmium verwende.

III.

493. Hermann Kaemmerer: Ueber einen compendiösen Gasentwicklungsapparat.

(Aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg).

Zur Entwicklung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden jetzt ziemlich allgemein die Kipp'schen Apparate angewandt. Diese haben viele Vorzüge, allein für den Gebrauch in Unterrichtslaboratorien auch manche Nachtheile; zerbricht beispiels-

Digitized by Google

weise ein einziger Theil derselben, so werden dadurch auch die übrigen Theile des nicht sehr billigen Apparates werthlos. Fatal ist ferner die Vorrichtung zur Entleerung der verbrauchten Säure an denselben, und ihre meist nicht sehr grosse Stabilität. Die Debray'schen Apparate dagegen haben die Vorzüge grösserer Billigkeit, sich leichter in beliebiger Grösse herstellen zu lassen, ihre einzelne Theile sind sehr leicht zu ersetzen, und die Stärke der Entwicklung kann mit denselben viel höher gesteigert und feiner regulirt werden, als mit den Kipp'schen Apparaten. Doch hatten sie einige Nachtheile, die ihrer weitern Verbreitung sehr nachtheilig waren. Die Verbindung der beiden Flaschen konnte nur schwierig dicht erhalten und ein Ausfliessen der Säure an den Tubulis nur sehr schwer vermieden werden. Diesem Uebelstand begegnete ich wirksam dadurch, dass ich mir Flaschen herstellen liess, deren unterer Tubulus so eng, wie die Tubuli der Bunsen'schen Waschflaschen, mit zwei Wulsten versehen ist, und gestattet, bequem einen starken Kautschukschlauch darüber zu ziehen, und denselben noch mit Draht fest zu binden. Ferner hatten diese Apparate bisher mit allen anderen Arten von Gasentwicklungsapparaten den Uebelstand gemein, dass, sobald man das entwickelte Gas reinigen und trockenen wollte, dazu noch eine Reihe besonderer Wasch- und Trockenapparate nothwendig war, die zu jedem Versuche erst eigens zusammengestellt werden musste, was besonders bei Apparaten zum Gebrauche bei Vorlesungen und zu häufig wiederkehrenden analytischen Operationen sehr zeitraubend und lästig ist. Ich habe alle diese Uebelstände durch eine Combination des Debray'schen Apparates mit sämmtlichen zu jeder Gasentwicklung gehörigen Wasch- und Trockenapparaten auf einem einzigen tragbaren Gestelle beseitigt.

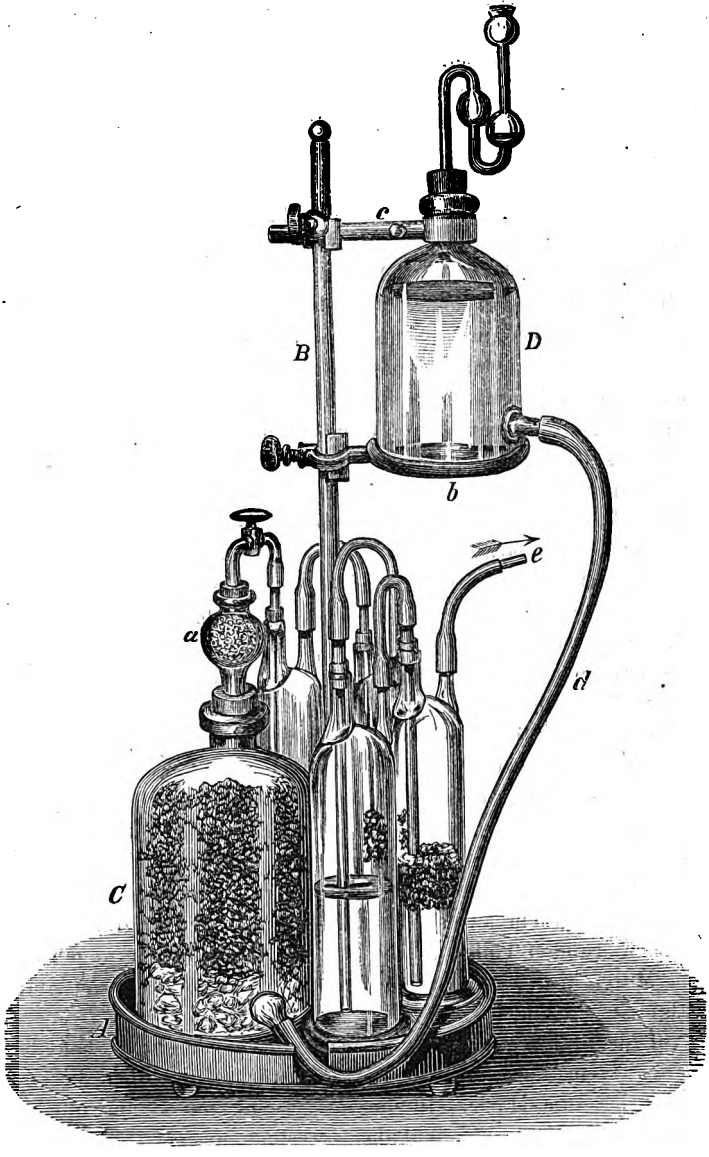
Fig. 1. zeigt diesen Apparat, eingerichtet für Wasserstoffentwicklung, wie er auch zugleich statt eines Gasbehälters und besser, als ein solcher bei Vorlesungsexperimenten dient, und wie ich ihn zu der in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Darstellung der Cadmiumkrystalle benutzte. Der ganze Apparat wird von einem eisernen Gestelle getragen, das auf drei runden, dicken Füssen ruht. Diese sind an einem aus starkem Eisenblech verfertigten, mit Rand versehenen, runden Teller *A* von 28 cm. Durchmesser angebracht, in dessen Mitte die 2 cm. starke und 80 cm. hohe eiserne Stange *B* befestigt ist.

Auf dem Boden der doppelt tubulirten Flasche *C* befindet sich eine etwa 4 cm. hohe Schichte Porzellanstücke, und über dieser Zinkgranalien bis zum Halse. In diesem ist eine mit Baumwolle gefüllte Glaskugel *a*, und in dem Tubulus derselben ein Glashahn eingesetzt, der zur Regulirung der Gasentwicklung dient. Die Säure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Salzsäure) befindet sich in der

Digitized by Google

Flasche *D*, welche durch den Kautschukschlauch *d* mit der Flasche *C* communicirt. Der Schlauch *d* ist mit Draht über den dünnen wulstigen Tubulis der Flaschen *C* und *D* fest gebunden. Die Flasche *D*

Fig. 1.



wird durch den mittelst einer Muffe verschiebbaren Teller *b* getragen, und ausserdem noch durch die Klammer *c* festgehalten. Zur Reini-

Digitized by Google

gung wird der aus dem Glashahne austretende Wasserstoff in 4 Waschflaschen geleitet, die mit je zwei vertikal stehenden Tubulis versehen sind. In dem einen Tubulus ist die Gasleitungsröhre mittelst eines Kautschukkorkes eingesetzt, während der andere von der Weite der Gasleitungsröhren direct mit dem Gasleitungsrohre der nächsten Flasche durch einen Kautschukschlauch in Verbindung steht, wie die Zeichnung andeutet. Die 4 Waschflaschen enthalten Natronlauge, Kupferlösung, Silbernitrat und concentrirte Schwefelsäure, nebst Bimssteinstücken zur Vertheilung der Blasen. Bei *c* tritt der Gasstrom gereinigt und getrocknet aus dem leicht transportablen Apparate, der einmal zusammengestellt, lange Zeit gebraucht werden kann, und nur zeitweise der neuen Auffüllung der Säure bedarf. Die Waschflaschen werden besonders an kleinen Apparaten passend mit dünnem Messingdrahte an die Stange *B* fest gebunden, damit sie während des Tragens nicht umfallen können. Zur Reinigung des Schwefelwasserstoffes benutze ich eine Flasche mit Wasser und zwei Chlorcalciumthürme, zur Reinigung der Kohlensäure einen Thurm mit Marmorstücken, eine Flasche mit Wasser und zwei Flaschen mit Schwefelsäure und Bimssteinstücken, deren Ausschaltung sehr leicht bewerkstelligt werden kann, falls das Gas nicht trocken sein muss.

Für die kleineren Apparate zu gewöhnlichem Gebrauche benutze ich Entwicklungsflaschen von 1 Pfund Inhalt, die Apparate für Vorlesungszwecke sind mit Entwicklungsflaschen von 3 bis 4 Liter Inhalt versehen.

IV.

494. Hermann Kaemmerer: Ueber einen Ersatz der Wasserbäder.

(Aus dem Laboratorium der königl. Industrieschule zu Nürnberg.)

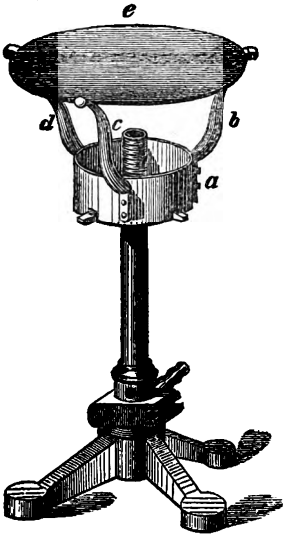
Die vortreffliche Einrichtung der Bunsen'schen Gaslampen, welche die feinste Regulirung der Temperatur gestatten, lassen auch die Wasserbäder mit ihren mannigfachen Uebelständen, der lästigen Dampfentwicklung u. a., zum Gebrauche bei der quantitativen Analyse, zu grösseren Abdampfungen, zum Erwärmen in Kolben und Bechergläsern gänzlich überflüssig erscheinen, wenn man sich eines Trägers für diese Zwecke bedient, wie er in Fig. 2 abgebildet ist.

Derselbe besteht aus einem zusammengenieteten Ringe *a* von starkem Eisenblech, der drei aus Eisendraht gebogene Arme *b*, *c* und *d* trägt. Der Ring selbst wird durch drei schwach conische Einschnitte, welche genau in die drei Arme des Sterns der Lampe passen und auf den äusseren Enden der Keile derselben aufsitzen, auf diese durch Andrücken befestigt.

Digitized by Google

Die Enden der drei Arme liegen in einer Ebene und sind, wie die Zeichnung erkennen lässt, oben soweit ausgefeilt, dass sich die Eisenplatte *e* leicht und fest in diese Einschnitte einfügt. Die Platte endlich trägt die betreffenden Apparate, die erhitzt werden sollen.

Fig. 2.



Sehr passend sind folgende Maasse: für die Höhe des Ringes *a* 20^{mm}, für seine Dicke 1^{mm}, für die Höhe der Arme *b*, *c* und *d* über dem Ringe *a* 60^{mm}, den Durchmesser derselben 7^{mm}, für den Durchmesser der Eisenplatte *e* 115^{mm}, die Dicke derselben 2—3^{mm}.

Hat man Niederschläge, die leicht Stossen verursachen, mit sehr wenig Flüssigkeit längere Zeit zu erhitzen, so empfiehlt sich, entweder eine stärkere Eisenplatte, oder deren zwei gleichzeitig zu gebrauchen. Ausser auf den Bunsen'schen Lampen, die zu diesem Zwecke mit Dreifüssen versehen sind, werden diese Apparate auch auf Maste'schen Lampen seit zwei Jahren in meinem Laboratorium benutzt, und haben sich während dieser Zeit als Ersatz der Wasserbäder besonders bei der quantitativen Analyse trefflich bewährt.

---

495. J. Kachler: Zur Kenntniss der Oxydationsprodukte des Camphers.

(Eingegangen am 14. December.)

In meiner ersten Abhandlung über die Verbindungen aus der Camphergruppe [1]) wies ich nach, dass in der Mutterlauge der bei der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 159, 281. Diese Berichte, IV, 881.

Digitized by Google

Oxydation des Camphers mit Salpetersäure entstehenden Camphersäure eine neue Säure die Camphoronsäure enthalten sei, und dass man die Camphresinsäure Schwanert's in Camphersäure und Camphoronsäure zerlegen könne. Um diese Letztere abzuscheiden, hat man nur nöthig, die durch Abdampfen möglichst von Salpetersäure befreite terpentinartige Masse zu lösen, mit Ammoniak zu übersättigen, mit Chlorbaryum zu versetzen und die nöthigenfalls filtrirte Lösung zum Kochen zu erhitzen. Dabei fällt das Barytsalz der Camphoronsäure in Gestalt eines schweren, sandigen Niederschlages zu Boden; derselbe wird abfiltrirt, gewaschen, mit Schwefelsäure zersetzt, und die vom schwefelsauren Baryt befreite Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterlässt beim Verdunsten die Camphoronsäure in Gestalt eines dicken Syrupes, der für sich langsam, bei Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure zur concentrirten wässrigen Lösung desselben aber leicht krystallisirt.

Wird nun das Filtrat von dem Barytsalz ebenfalls mit Schwefelsäure angesäuert, vom niederfallenden schwefelsauren Baryt getrennt und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, so bleibt nach dem Abdestilliren desselben ebenfalls ein dicker, saurer Syrup zurück, der manchmal schon in kurzer Zeit Krystalle liefert, die leicht als Camphersäure zu erkennen sind. Versucht man diesen Rückstand in Wasser zu lösen, so bleibt ein ziemlicher Theil als schwere, ölige Schicht am Boden, die sich nur durch wiederholtes Kochen mit vielem Wasser ganz in Lösung bringen lässt. Beim Abkühlen dieser Letzteren scheidet sich die grösste Menge der darin enthaltenen Camphersäure ab, und die davon abgegossene Flüssigkeit liefert beim Eindampfen nur noch geringe Mengen von Camphersäure, dafür aber lässt sich mittelst Ammoniak und Chlorbaryum noch etwas Camphoronsäure abscheiden, deren Vorhandensein durch die übrigens geringe Löslichkeit des camphoronsauren Barytes in Ammonsalzen bedingt ist.

Bei weiterer Untersuchung der durch Ausschütteln mit Aether von Camphersäure und der kleinen Menge in Lösung gegangener Camphoronsäure befreiten Flüssigkeit zeigte sich, dass dieselbe noch ziemliche Mengen von organischer Substanz enthielt.

Nach vielen Versuchen dieselbe abzuscheiden schlug ich folgenden Weg ein. Die saure Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade von dem darin noch enthaltenen Aether befreit, mit Ammoniak alkalisch gemacht und eingedampft. Während das überschüssige Ammoniak verdunstet, scheiden sich bald bedeutende Mengen von Salmiak und schwefelsaurem Ammon ab, die entfernt werden. Die so erhaltene braune Lösung giebt nun, mit einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt, nach einigem Rühren und Stehenlassen einen dicken bläulichgrünen, gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen der Flüssigkeit dichter wurde und sich leicht mit heissem Wasser

Digitized by Google

waschen liess. Mit Schwefelwasserstoff unter warmen Wasser zerlegt, war es trotz wiederholtem Einleiten von Schwefelwasserstoff nicht möglich, die Flüssigkeit kupferfrei zu erhalten; es gelang erst, nachdem die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung sammt dem darin befindlichen Niederschlage auf dem Wasserbade beinahe vollständig zur Trockene eingedampft war und wieder mit Wasser aufgenommen wurde.

Dabei blieb das Schwefelkupfer als eine schwarzblaue Masse zurück. Das fast farblose Filtrat lieferte nach dem Abdampfen farblose, zu Gruppen vereinigte Krystallnadeln, die endlich die ganze Flüssigkeit erfüllten. Sie wurden abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Es erschienen bald schön ausgebildete, farblose, bis $\frac{1}{2}$ Zoll lange, prismatische Krystalle [1]), die bei 164.5° C. schmelzen und in Wasser leicht löslich sind.

Die wässerige Lösung dieser neuen Säure reagirt stark sauer, zersetzt leicht kohlensaure Salze und giebt mit Ammoniak und Chlorbaryum selbst beim Kochen keine Fällung; ebenso verhält sich Chlorcalcium.

Mit essigsaurem Kupfer entsteht für sich kein Niederschlag, wohl aber beim Kochen oder vorhergegangenem Neutralisiren mit Ammoniak. Das entstehende Kupfersalz ist blaugrün von Farbe, in Wasser unlöslich, in Essigsäure aber löslich. Essigsaures Blei giebt einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; salpetersaures Silber erzeugt nur in concentrirten Lösungen eine weisse, krystallinische Fällung, die aber in heissem Wasser löslich ist.

Nach vorläufiger Analyse der Säure, sowie einiger ihrer Salze hat dieselbe die Formel $C_9H_{14}O_6$, stünde also in einer einfachen Beziehung zu der von mir beschriebenen Camphoronsäure und Oxycamphoronsäure. Man hätte:

$C_9H_{12}O_5$ Camphoronsäure,
$C_9H_{12}O_6$ Oxycamphoronsäure,
$C_9H_{14}O_6$ Neue Säure.

Mit der weiteren Untersuchung dieser Letzteren, sowie einer weiteren in der Mutterlauge der neuen Säure enthaltenen Substanz bin ich noch beschäftigt.

Prag, Laboratorium des Prof. Lieben.

---

[1]) Hr. Oberbergrath Prof. v. Zepharovich hatte die Güte, dieselben einer näheren krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, und wird am geeigneten Orte das Nähere mittheilen.

Digitized by Google

496. W. Körner und P. Corbetta: Notizen über zwei neue Abkömmlinge der Phloretinsäure und über die Constitution der letzteren.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für reine, organische Chemie der königl. höheren Ackerbauschule in Mailand.)

(Eingegangen am 15. December.)

Die verschiedenen, zum Theil sehr ausgedehnten Untersuchungen, welche Hlasiwetz und einige seiner Schüler über die 1855 von diesem ausgezeichneten Chemiker entdeckte Phloretinsäure ausgeführt haben, sind für die endgültige Feststellung der Constitution jenes Körpers keineswegs ausreichend. Wenn auch durch jene Arbeiten die Homologie der genannten Säure mit Salicylsäure, Oxybenzoësäure und Oxydracylsäure unzweifelhaft festgestellt wurde, so bietet doch das Verhalten der Phloretinsäure in mehrfacher Beziehung Anomalien dar, die der Erklärung harren, derart, dass die Zahl und Lagerung der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen nicht mit Sicherheit abgeleitet werden können. Während sich die Phloretinsäure durch ihre Eigenschaft, mit Eisenchlorid eine Färbung zu erzeugen, der Salicylsäure nähert, spricht ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali, wodurch sie bekanntlich in Oxydracylsäure übergeht, im Gegentheil für eine Analogie mit der letzteren Säure. Die Eigenschaften endlich des Phlorols, namentlich der hohe Siedepunkt desselben im Vergleich zu denen der beiden von Fittig und Kiesow [1]) und später auch von Beilstein und Kuhlberg [2]) dargestellten Aethylphenole, deren eines offenbar der Oxydracylsäure entspricht, stellen diese Analogie wieder in Frage.

Der Umstand, dass andere, im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten uns in den Besitz von sehr beträchtlichen Quantitäten reiner Phloretinsäure gebracht haben, ist die Veranlassung gewesen, das Studium jener Säure ebenfalls aufzunehmen. Obgleich diese Untersuchungen, die wesentlich die Substitutionsprodukte der Phloretinsäure und des aus ihr hervorgehenden Phlorols zum Gegenstande haben, keineswegs beendet sind, haben wir es dennoch für geeignet gehalten, schon jetzt eine kurze Mittheilung über zwei neue Säuren zu machen, die zur Phloretinsäure in derselben Beziehung stehen, wie die Anissäure und die Aethylparaoxybenzoësäure zur Paraoxybenzoësäure, und die sich den genannten Anisol-Säuren ausserordentlich nähern. Wir haben dieselben speciell aus dem Grunde dargestellt, weil wir erwarten durften, mit ihrer Hülfe die Zahl der

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 251.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 156, 211.

Digitized by Google

kohlenstoffhaltigen Seitenketten der Phloretinsäure in einfacher und sicherster Weise direct bestimmen zu können.

Es war nämlich in hohem Grade wahrscheinlich, dass die für Kohlenwasserstoffe allgemein gültige, aus den Versuchen von Fittig hervorgegangene Methode der Oxydation, die später von dem Einen von uns dadurch auf die Phenole anwendbar gemacht wurde, dass statt der letzteren die entsprechenden Anisole der Oxydation unterworfen wurden [1]), durch denselben Kunstgriff auch für die Untersuchung der Phenolcarbonsäuren geeignet werden müsse, in welchem Falle dann die Zahl und Gruppirung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten der ursprünglichen Säuren durch die Basicität und Natur der entstehenden gemessen würde. Der Versuch hat diese Ansicht in der That bestätigt.

Methylphloretinsäure.

Zur Darstellung [2]) dieser Säure löst man am zweckmässigsten gepulverte Phloretinsäure (1 Mol.) und Kalihydrat von bekanntem Gehalt (2½ Mol.), jedes für sich, in möglichst wenig, völlig wasserfreiem Methylalkohol, mischt die beiden Lösungen und bringt die Mischung auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umrühren zur Trockne. Die gepulverte Salzmasse wird nach mehrmaligem Austrocknen in einen geräumigen Kolben gebracht, der mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen wird, dessen eine Bohrung einen mit Stopfen versehenen Hahntrichter enthält, während durch die andere das untere Ende eines weiten und langen Rückflusskühlers eingeführt ist, der seinerseits am oberen Ende mit einem vertical heruntergebogenen Rohre luftdicht verbunden ist, das etwa 30 bis 40 Cm. tief unter Quecksilber taucht. Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, lässt man mittelst des Trichters soviel völlig entwässerten Methylalkohol einfliessen, dass ein dünner Brei entsteht, füllt dann das überschüssig (wenigstens zu 3 Mol.) anzuwendende Jodmetyl in den Bauch des Trichters und lässt durch zeitweises Oeffnen des Hahns dasselbe portionsweise in den Kolben gelangen, indem man mit jedem neuen Zusatz so lange wartet, bis der vorhergehende keine Einwirkung mehr hervorbringt, was an dem Nachlassen der freiwillig eingetretenen Erhitzung leicht erkannt wird. In dieser Weise verläuft die Reaction verhältnissmässig ruhig, und wenn man schliesslich das Ganze noch einige Stunden in gelindem Sieden erhält, so ist man sicher, dass keine Spur von Phloretinsäure der Aetherificirung entgeht. Nach dem Abkühlen erhält man eine krystallinische Salzmasse, die neben Jodkalium nur Methylphloretinsäuremethyläther und

[1]) Bulletin de l'Académie Roy. de Belgique vol. XXIV pag. 152.

[2]) Diese Methode eignet sich sehr gut zur Darstellung der Methyloxybenzoësäure und ihres Aethers.

Digitized by Google

etwas methylphloretinsaures Kalium enthält. Man befreit dieselbe durch Destillation auf dem Wasserbade von dem Methylalkohol und dem noch vorhandenen Jodmethyl, behandelt den Rückstand mit Wasser, zieht die durch ein Oel getrübte, bräunliche Lösung mit Aether aus, und fällt aus der rückständigen wässerigen Lösung nach Verjagung des Aethers mit Salzsäure den Theil der Methylphloretinsäure, der als Kalisalz vorhanden war.

Der Aetherauszug lässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein schwach bräunliches, dickflüssiges, nach und nach krystallinisch erstarrendes Oel zurück, das durch Destillation mit Wasserdampf leicht farblos erhalten wird, angenehm aromatisch riecht und bald rasch und vollständig zu grossen, sehr glänzenden Tafeln erstarrt, die dem Anissäuremethyläther täuschend ähnlich sehen und etwas über 38° schmelzen. Dieser Aether destillirt so gut wie unzersetzt und jedenfalls völlig constant bei 278° (uncorrigirt und in gew. enghalsigen Kolben bestimmt), verliert aber dadurch seinen angenehmen Geruch und nimmt einen schwach brenzlichen an, was nicht eintritt, wenn man die Destillation im Vacuum vornimmt. Er erstarrt nach dem Erkalten bald krystallinisch und kann dann sowohl aus Aether als auch aus reinem Methylalkohol leicht umkrystallisirt werden.

Durch wässerige Kalilauge wird er beim Erwärmen rasch unter Bildung einer farblosen Lösung von methylphloretinsaurem Kalium verseift, die auf Zusatz von Salzsäure die Methylphloretinsäure krystallinisch und fast völlig weiss ausfallen lässt. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, in dem die Letztere nur sehr schwer löslich ist, reicht einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Zusatz einer Spur Thierkohle aus, um ein absolut reines und blendendweisses Produkt zu erhalten. Auf diese Weise, namentlich bei langsamem Abkühlen der Lösung, entstehen grosse, spiessige Krystalle, die in jeder Beziehung der langsam krystallisirten α-Toluylsäure (Phenylessigsäure) entsprechen und auch den hohen Glanz dieser letzteren besitzen, den sie indessen nach einigen Wochen durch statthabendes partielles Umsublimiren einbüssen. Sie sind nur sehr schwer löslich in kaltem Wasser (1 Th. S. erfordert etwa 900 Th. Wasser von 25°), lösen sich dagegen beträchtlich leichter in siedendem und sehr leicht in Alkohol und Aether. Bei langsamer Verdunstung der wässerigen Lösung bilden sich kleine Prismen mit gut spiegelnden Flächen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sie sublimirt leicht auf dem Wasserbade und schmilzt bei 103°.4. Sie ist wie die Anissäure eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe, zum Theil sehr schön krystallisirender Salze, unter denen sich das Barytsalz durch besondere Schönheit auszeichnet. Durch langsames Abkühlen seiner nicht zu concentrirten Lösung erhält man Krystalle, die aus mehreren Cm. langen, 2 bis 3 Mm. breiten, ziemlich dünnen Blätt-

Digitized by Google

chen gebildet sind, die farblos sind und vollkommenen Diamantglanz besitzen. Das Salz enthält Wasser, das es bei 140° vollkommen verliert, und dessen Menge (2 Mol.) gegenwärtig nicht belegt werden kann, da die analytischen Resultate durch den Umzug des Laboratoriums derzeit in Kisten gebannt und deshalb unzugänglich geworden sind. Das Kalisalz krystallisirt nur aus sehr concentrirter Lösung und bildet kugelförmig gruppirte Nadeln, die einmal ausgeschieden sich nur sehr langsam wieder in Wasser lösen. Auf die übrigen Salze und die Destillationsprodukte derselben werden wir in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Aethylphloretinsäure.

Behandelt man die Phloretinsäure unter Anwendung von Aethylalkohol und Jodäthyl statt der Methylverbindungen genau in der eben beschriebenen Weise, so entsteht die Aethylphloretinsäure neben ihrem Aether. Bei den hohen Jodpreisen haben wir, und zwar mit Erfolg, versucht, statt des Jodäthyls das billigere Bromäthyl anzuwenden. Das Resultat war in sofern abweichend, als sich fast gar kein Biäthyläther gebildet hatte, indem die Phloretinsäure vollständig in Aethylphloretinsaures Kali übergegangen war, auf das das überschüssig vorhandene Bromäthyl in den Versuchsbedingungen nicht weiter einwirkte.

Die reine Säure krystallisirt aus Wasser in blendend weissen Schuppen von ausserordentlichem Glanze, die im Aeussern in keiner Weise vom reinen Cholesterin zu unterscheiden sind. Sie beginnt unter 100° zu sublimiren und schmilzt bei 106°.5. Sie giebt in wässriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung und ist, was ihre Salze angeht, der Methylverbindung ausserordentlich ähnlich.

Oxydationsprodukte der Methyl- und Aethylphloretinsäure.

Wie bereits oben erwähnt, waren die beiden ebenbeschriebenen Säuren wesentlich aus dem Grunde dargestellt worden, um durch das Studium ihrer Oxydationsprodukte die Kenntniss wenigstens der Zahl und vielleicht auch der Lagerung der kohlenstoffhaltigen Seitenketten zu erlangen. Wenn die Phloretinsäure in der That einer der sechs [1]) theoretisch möglichen Phenolpropionsäuren entspricht, so musste aus der Methylphloretinsäure bei der Oxydation nothwendig eine der drei Säuren: Methylsalicylsäure, Methyloxybenzoësäure und Anissäure ent-

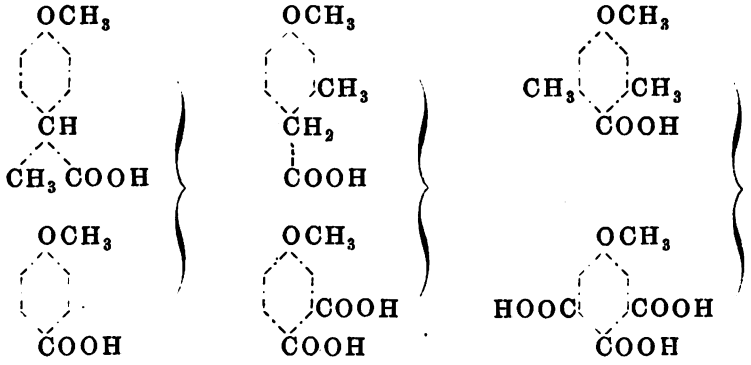
[1]) Es ist klar, dass zwei verschiedene Phenylpropionsäuren bestehen müssen, die sich als Phenylpropionsäure und Phenylisopropionsäure bezeichnen lassen, und denen beziehungsweise die Formeln

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH \text{ und } C_6H_5 . CH \begin{cases} CH_3 \\ COOH \end{cases}$$

zukommen. Demzufolge sind sechs Phenolpropionsäuren möglich.

Digitized by Google

stehen, während auf der andern Seite, falls die 3 dreiseitlich angelagerten Kohlenstoffatome der Phloretinsäure nicht in einer Kette an der Stelle eines Wasserstoffatoms des Phenols vorhanden waren, eine zwei- oder dreibasische Säure zu erwarten stand, wie aus den folgenden beispielsweise gegebenen Schemen hervorgeht, bei denen unter jeder Säure das wahrscheinliche Oxydationsprodukt verzeichnet ist.



Während die Basicität der entsprechenden Säure die Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten der ursprünglichen Säure direct angeben musste, liess sich die relative Stellung der Ketten zu einander und zu dem Phenolwasserreste aus der Natur der entstehenden Säure erschliessen.

Von diesen Betrachtungen geleitet, haben wir die reine Methylphloretinsäure mittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure, unter Anwendung der berechneten Mengen der verschiedenen Substanzen, der Oxydation unterworfen. Trägt man in eine abgekühlte Mischung von

36 Gr. feingepulvertem doppelt chromsauren Kali,
64 - Schwefelsäure,
72 - Wasser,

die sich in einem sehr geräumigen, mit langem und weitem Rückflusskühler versehenen Kolben befinden muss,

10 Gr. Methylphloretinsäure

auf einmal ein, so tritt fast augenblicklich eine äusserst stürmische Reaction ein, die Mischung erhitzt sich zum Sieden, und es entwickelt sich unter starkem Schäumen Kohlensäure in grossen Blasen, so dass die Mischung in kurzer Zeit den ganzen Kolben erfüllt, während sich gleichzeitig ein starker Geruch nach Anisaldehyd bemerklich macht. Sobald die Reaction nachlässt, schüttelt man gut um und lässt erkalten, wirft dann den aus der rein grün gewordenen Lösung ausgeschiedenen Krystallbrei nach Wasserzusatz auf ein Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und krystallisirt ihn aus sehr viel siedendem Wasser um. Die Eigenschaften der Säuren liessen dieselbe unzwei-

Digitized by Google

felhaft als chemisch reine Anissäure erkennen, und die Ausbeute war fast die theoretische. Die Säure krystallisirte in weissen Nadeln, schmolz haarscharf bei 175°, war leicht sublimirbar und gab mit kohlensaurem Natron das so sehr charakteristische Natronsalz.

Durch Anwendung einer geringeren Quantität der Oxydationsmischung und Vermehrung des Wassers war es leicht, Anisaldehyd massenhaft zu erzeugen, namentlich wenn man den Kolben vor dem Eintragen der Substanz mit einem gewöhnlichen Kühler verband und so den Rückfluss des Aldehyds verhinderte.

Als die Aethylphloretinsäure genau in derselben Weise behandelt wurde, trat eine Reaction erst bei längerem Erwärmen ein und verlief sehr ruhig und langsam. Das erhaltene Produkt in der für die aus Methylphloretinsäure entstehenden Anissäure gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellte stark glänzende Schuppen dar, fing bei 185° an zu sublimiren und schmolz bei 195°, und erwies sich ausserdem auch durch alle seine sonstigen Eigenschaften als die von Ladenburg und Fitz dargestellte Aethyloxydracylsäure.

Bis jetzt ist es uns nicht gelungen, durch Verringerung der Oxydationsmischung den entsprechenden Aldehyd zu erhalten.

Nach diesen beiden übereinstimmenden Versuchen und im Einklange mit dem von Barth studirten Verhalten der Phloretinsäure gegen Kalihydrat ist es sonach unzweifelhaft, dass die Phloretinsäure in der That nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthält und sonach als eine der sechs möglichen Phenolpropionsäuren betrachtet werden muss und in Bezug auf die Stellung jener Gruppe zum Wasserrest der Anissäure entspricht. Ob sie aber die Kette: $CH_2 . CH_2 COOH$ oder vielmehr jene $CH . CH_3 . COOH$ enthalte, dies kann durch die Oxydationsprodukte natürlich nicht entschieden werden. Der auffallend niedrige Siedepunkt des Bimethyläthers scheint nun aber die erstere Annahme geradezu auszuschliessen und bildet wenigstens ein gewichtiges Argument zu Gunsten der letzteren Ansicht, derart, dass die Phloretinsäure mit grosser Wahrscheinlichkeit als die der Dracylsäurereihe zugehörige Modification der Phenolisopropionsäure zu betrachten ist.

---

497. A. W. Hofmann: Ueber Tetraphenylmelamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXII.)

In einer vor mehr als zwanzig Jahren erschienenen Abhandlung [1]) habe ich einige Versuche über die Einwirkung der Wärme auf das mit Hülfe des Chlorcyans aus dem Anilin dargestellte Melanilin mitgetheilt. Dieser Körper, den ich heute Diphenylguanidin nenne, liefert

[1]) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXIV, 19.

Digitized by Google

beim Erwärmen auf 170°, unter Anilin- und Ammoniakentwicklung, eine durchsichtige, schwach gefärbte, spröde Harzmasse, welche unlöslich in Wasser ist, sich aber in Alkohol auflöst. Aus der Analyse dieses Harzes, welches nicht weiter gereinigt wurde, sowie der Bestimmung des Verlustes, welchen das Melanilin beim Erhitzen erleidet, folgerte ich für diese Verbindung die Zusammensetzung

$$C_{27} H_{25} N_7,$$

welche Formel 3 Mol. Melanilin — 2 Mol. Anilin

$$3 C_{13} H_{13} N_3 - 2 C_6 H_7 N = C_{27} H_{25} N_7$$

darstellte, indem ich die Ammoniakentwicklung einer secundären Zersetzung zuschrieb. Später (1869) fand ich [1]), dass sich eine Base von derselben Zusammensetzung aber etwas niedrigerem Schmelzpunkt bei der Entschwefelung des Diphenylharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak erzeugte; und vor einigen Monaten haben die HHrn. Weith und Schroeder [2]) gezeigt, dass man auf dem letzt genannten Wege auch eine Base erhielt, welche genau den Schmelzpunkt des aus Chlorcyan gewonnenen Melanilins zeigt. Wie ich der Gesellschaft bereits mitgetheilt, habe ich bei Wiederholung der Versuche die Richtigkeit der erwähnten Angabe bestätigt.

Bei den wiederholten Schmelzpunktbestimmungen, welche zu diesem Behufe gemacht wurden, traf es sich einige Mal, dass man das Melanilin über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte, wodurch die oben erwähnte durchsichtige, harzartige Masse gebildet wurde. Einige Röhrchen, mit dieser Masse gefüllt, waren mehrere Wochen liegen geblieben; als man sie nach Verlauf dieser Zeit von Neuem beobachtete, hatte sich das Harz in eine krystallinische Materie umgesetzt. Diese Erscheinung, welche ich früher niemals beobachtet hatte, gab Veranlassung, die Einwirkung der Wärme auf das Diphenylguanidin von Neuem zu untersuchen.

Löst man den durch mehrstündiges Erhitzen des Guanidins auf 170 bis 180° erhaltenen Harzkuchen in Alkohol auf, so können Tage verstreichen, ehe sich der beim Verdampfen des Alkohols bleibende Rückstand oder die mit Wasser gefällte Substanz verändert erweist. Endlich aber ist ein Zeitpunkt gekommen — dessen Eintritt durch Wärme beschleunigt werden kann — bei welchem das ausgeschiedene Harz nach kurzer Frist krystallinisch erstarrt. Durch öfteres Lösen des Harzes in Alkohol und Fällen mit Wasser, oder durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Alkali kann die Umwandlung wesentlich beschleunigt werden.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren der Krystallmasse aus siedendem Alkohol erhält man meist radial vereinigte und schliesslich

---

[1]) Hofmann. Diese Berichte II, 460.
[2]) Weith und Schroeder. Diese Berichte VII, 987.

Digitized by Google

verfilzte Nadeln, welche in Aether schwer, in Wasser unlöslich sind. Sie schmelzen bei 217°. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu der Formel:

$$C_{27} H_{22} N_6,$$

welche in der Untersuchung eines schönen Chlorhydrats sowie eines Platinsalzes Bestätigung fand.

Seiner Zusammensetzung nach lässt sich dieser Körper als ein vierfach phenylirtes Melamin auffassen:

$$C_{27} H_{22} N_6 = C_3 H_2 (C_6 H_5)_4 N_6,$$

welches durch Abspaltung von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Ammoniak aus 3 Mol. Diphenylguanidin entstehen würde:

$$3 C_{13} H_{13} N_3 = 2 C_6 H_7 N + H_3 N + C_{27} H_{22} N_6.$$

Chlorhydrat. Man erhält es beim Kochen der Base mit concentrirter Salzsäure; die Krystalle derselben verändern sich, ohne sich zu lösen. Setzt man nunmehr Alkohol zu der siedenden Flüssigkeit, bis die Krystalle gelöst sind, so scheiden sich beim Erkalten schöne, weisse, längliche, rhombische Prismen aus, welche häufig die Figur einer durchschnittenen Linse zeigen. Das Salz, welches in Wasser nur wenig löslich ist, enthält:

$$C_{27} H_{22} N_6 . HCl.$$

Durch Vermischen der kochenden Lösung dieses Salzes mit Platinchlorid fällt das Platinsalz zunächst als hellgelber, amorpher Niederschlag, welcher sich aber schnell in ein Haufwerk rhombischer Nadeln verwandelt. Die Platinbestimmung dieser schönen Verbindung, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, führt zu der Formel:

$$2 [C_{27} H_{22} N_6 . HCl], Pl Cl_4.$$

Noch will ich bemerken, dass das Tetraphenylmelamin ein sehr schwer lösliches Nitrat bildet, welches sich aus heisser, wässriger Lösung von feinen Nadeln absetzt.

In seinen physikalischen wie chemischen Eigenschaften steht das Tetraphenylmelamin dem Triphenylmelamin sehr nahe, welches ich früher beschrieben habe [1]). In einer Beziehung unterscheiden sich indessen beide Körper. Die triphenylirte Base zersetzt sich beim einfachen Aufsieden mit Salzsäure in Ammoniak und cyanursaures Phenyl:

$$C_3 H_3 (C_6 H_5)_3 N_6 + 3 H_2 O = C_3 (H_6 H_5)_3 N_3 O_3 + 3 H_3 N.$$

Ich erwartete, dass die neue Substanz analog dieselben Produkte und ausserdem noch Anilin liefern würde.

$$C_3 H_2 (C_6 H_5)_4 N_6 + 3 H_2 O = C_3 (C_6 H_6)_3 N_3 O_3 + 2 H_3 N + C_6 H_7 N.$$

Allein siedende Salzsäure lässt das Tetraphenylmelamin vollkommen unverändert; selbst nach mehrstündigem Erhitzen mit Salz-

[1]) Hofmann. Diese Berichte III, 266.

Digitized by Google

säure und Alkohol in zugeschmolzenem Rohr auf 100° hatte sich kein cyanursaures Phenyl gebildet. Es war indessen eine Veränderung eingetreten, welche noch näher erforscht zu werden verdient.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch das Ditolylguanidin durch Entschwefelung des Ditolylsulfoharnstoffs (Schmelzpunkt 176°) in Gegenwart von Ammoniak dargestellt. Diese Substanz, eine schöne, in feinen Nadeln krystallisirende, bei 168° schmelzende Base ist offenbar identisch mit dem von W. Wilson durch Einwirkung des Chlorcyans auf (starres) Toluidin erhaltenen Körper. Das Ditolylguanidin verhält sich unter dem Einflusse der Wärme genau wie das Diphenylguanidin. Es entwickelt sich Toluidin und Ammoniak, und es bleibt ein Harz, welches allmählich, aber sehr langsam krystallinische Structur annimmt. Der Körper ist nicht analysirt worden, wird sich aber wohl als tetratoluylirtes Melamin

$$C_{31} H_{30} N_6 = C_3 H_2 (C_7 H_7)_4 N_6$$

ausweisen. Die Base bildet ein in Wasser fast unlösliches, auch in Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat, welches in feinen, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirt [1]).

Für freundliche Unterstützung bei diesen Versuchen bin ich Hrn. Römer zu bestem Dank verpflichtet.

---

498. David Mc. Creath: Notiz über die Einwirkung von Säure-Anhydriden auf Guanidin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIII.)

Durch mehrstündiges Erhitzen von fein gepulvertem Benzamid mit einem Ueberschuss von flüssigem Phosgen auf eine Temperatur von 160° — 170° erhielt Hr. E. Schmidt [2]) einen dibenzoylirten Harnstoff.

Ich habe denselben Körper beim Digeriren von kohlensaurem Guanidin mit Benzoesäureanhydrid bei 100° erhalten.

Die Reaction findet nach folgender Gleichung statt:

$$C H_5 N_3 + (C_7 H_5 O)_2 O = H_3 N + C H_2 (C_7 H_5 O)_2 N_2 O.$$

Das entstandene Produkt wurde mit siedendem Wasser behandelt, wobei der dibenzoylirte Harnstoff ungelöst blieb.

Um den Körper vollständig rein zu erhalten, wurde er mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt; er stellte dann sehr schöne Nadeln dar, die bei 210° schmolzen.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmten mit den theoretischen vollkommen überein.

---

[1]) W. Wilson, Chem. Soc. An. J. III. 134.
[2]) Schmidt, Journ. Prac. Chem. 1872, 35.

Digitized by Google

	Theorie.		Versuch.			
			1.	2.	3.	4.
C_{15}	180	67.16	67.10	67.16	—	—
H_{12}	12	4.40	4.90	4.88	—	—
N_2	28	10.44	—	—	10.51	10.92
O_3	28	18.00	—	—	—	—
	268	100.00				

Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure wird der dibenzoylirte Harnstoff in Benzoesäure und Ammoniak zersetzt.

Ich beabsichtige weitere Versuche über die Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin und seine Abkömmlinge anzustellen.

Correspondenzen.

499. R. Gnehm, aus Zürich, am 11. December 1874.

Sitzung der chemischen Gesellschaft
am 2. November 1874.

Hr. A. Baltzer berichtet über seine Untersuchung eines interessanten, bisher nicht bekannten Vorkommens von Kieselsäure von der Insel Vulcano. Daselbst warf am 7. September 1873 während dreier Stunden der dortige Hauptkrater in grossen Quantitäten eine schneeweisse Asche aus. Dieselbe besteht wesentlich aus Kieselsäure (94.5 pCt. der geglühten Substanz). Von Wasser werden 1.37 pCt. dieser Asche aufgenommen; der Auszug reagirt sauer. Er enthält H_2SO_4, HCl, MgO, Fe, K_2O, Na_2O, ausserdem geringe Mengen einer organischen Substanz. Beim Glühen verliert die Asche 5.24pCt. (hauptsächlich S), unter starker Entwicklung von SO_2.

Nach der bisherigen Auffassungsweise ist vulkanische Asche mechanisch veränderte, d. h. fein vertheilte und zerstäubte Lava. Die vorliegende Asche fügt sich dieser Definition nicht, da sie wesentlich ein chemisches Individuum darstellt und zerstäubte Lava nur in einzelnen kleinen Partikelchen beigemengt enthält.

Die mikroskopische Untersuchung dieser merkwürdigen Asche zeigte, dass sie krystallinisch ist und zum Theil aus doppelt brechender Substanz besteht.

Demnach sollte man das specifische Gewicht des Quarzes circa 2.6 erwarten; gyknometrische Versuche ergaben aber das spec. Gew. 2.208. Die dazu verwandte Probe war sorgfältig durch Extrahiren mit CS_2, C_2H_6O und H_2O gereinigt worden. Beim Kochen einer in gleicher Weise gereinigten Probe mit Na_2CO_3 zeigte sich, dass nur 6.23 pCt. löslich waren; die Hauptmenge blieb ungelöst.

Auf diese Verhältnisse gestützt glaubt der Vortragende (weitere Prüfung vorbehalten) die weisse Asche als wesentlich aus Tridymit

Digitized by Google

(spec. Gew. = 2.3), gemengt mit etwas amorpher Kieselsäure (spec. Gew. 2.1) zusammengesetzt betrachten zu dürfen [1]).

Die Entstehung dieser Kieselsäure kann man durch mehr oder weniger wahrscheinliche Hypothesen erklären, z. B. durch Zersetzung von $SiFl_4$; Aufschliessung des entstehenden Silicatgesteins im Schlot (oder der Lava selbst) durch saure Dämpfe unter höherem Druck; Aussaigerung des an freier Kieselsäure reichen Siparits u. s. w.

Ausser dieser anormalen weissen Asche warf der Vulcanokrater am 14. und 15. September 1873 normale, graue Aschen aus, d. h. solche, welche durch mechanische Zerkleinerung und Zerstäubung von Lava entstanden waren. Den Beweis dafür lieferte die Uebereinstimmung im Kieselsäuregehalt und im petrographischen Habitus mit den in Form von Projectilen (vulkanischen Bomben) in grosser Anzahl ausgeschleuderten Lavafragmenten, die der Vortragende an Ort und Stelle sammelte. Kieselsäuregehalt der grauen Asche = 73.08 pCt., der Projectile = 73.79 pCt.

Diese Projectile stellen racente Gesteine dar, welche der von Roth mit Siparit bezeichneten Gruppe der Trachyte angehören. Ihre Grundmasse zeigte folgende Zusammensetzung:

SiO_2	. . . . .	73.79
Fe_2O_3 13.81 Al_2O_3 3.78	. .	17.59
CaO	. . . . .	1.43
MgO	. . . . .	0.05
Alkalien	. . . .	6.32
Glühverlust	. . .	0.72.

In Hohlräumen enthalten diese Projectile schöne, durchsichtige, bis 3^{mm} lange Quarze mit ein- und aufgewachsenen (sublimirten) Hornblendenadeln; ferner Magneteisen und namentlich viel Eisenkies.

Ist es nun auch unmöglich in den Heerd des Vulcanokraters selbst hinabzusteigen, so lassen sich doch aus obigen Angaben einige Schlüsse über die Natur der Vorgänge in ihm ziehen. Man muss sich daran erinnern, dass andere, einer früheren Epoche vulcanischer Thätigkeit angehörende Vorkommnisse auf der Insel sich finden, und dass dieselben von den gegenwärtigen sehr verschieden sind, sich dagegen den Produkten des Aetna annähern. Damals wurden in dem unterirdischen Laboratorium von Vulcano kieselsäurearme Laven erzeugt. Jetzt dagegen ist der Vulcano in einem sehr sauren Stadium angelangt, d. h. er producirt ungemein kieselsäurereiche Produkte, ja Kieselsäure selbst. Deutlich giebt sich die Steigerung im Kieselsäuregehalt noch für die neuere Zeit zu erkennen, denn das

[1]) Dolomieu hat früher schon von einem Niederfall weisser Asche auf Vulcano berichtet, sie wurde aber nicht untersucht.

Digitized by Google

Gestein der Wandung des Kraters ist kieselsäureärmer wie das der neuesten Produkte.

Ausführlicheres über diesen Gegenstand wird der Vortragende in der Zeitschrift der deutschen geol. Gesellschaft erscheinen lassen.

Was die Fabrikation auf der Insel Vulcano anbelangt, so ist dieselbe gegenwärtig in den Händen eines Engländers, Mr. Stephendson. Man gewinnt Borsäure, Salmiak, Schwefel und „Balsamo di Zolfo". Die Alaungewinnung ist aufgegeben worden, dagegen beabsichtigt man Schwefelsäure zu fabriciren.

Die Gewinnung des Rohmaterials scheint, so weit man beobachten konnte, sehr einfach statt zu finden. Man wirft lockeres Material (vulkanisch. Asche u. s. w.) auf die Mündung der kleineren Fumarolen im Krater. Die Dämpfe streichen hindurch und lagern ihre gelösten Bestandtheile darin ab. So entsteht eine Art cementirtes Conglomerat. Dasselbe ist erfüllt mit faserigem Salmiak, gelbrothem Selenschwefel, Alaun, und den weissen, seidenglänzenden Schuppen der Borsäure. Dieses Rohmaterial wird, wenn es mit den Fumarolenprodukten genugsam beladen ist, in Körbe gefüllt und von den Arbeitern zur Fabrik am Nordfuss des Kegels hinunter befördert, um daselbst weiter verarbeitet zu werden.

Hr. V. Meyer macht mehrere Mittheilungen:

„Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe" von Hrn. Demole; „Ueber die Pseudonitrole" und „Diagnose primärer, secundärer und tertiärer Alkohole und Alkoholradikale durch Farbenreactionen" von HH. V. Meyer und J. Locher, welche Mittheilungen von den HH. Verfassern bereits in diesen Berichten publicirt wurden.

Sitzung der chemischen Gesellschaft am 16. November 1874.

Hr. O. Meister sprach über eine neue Methode der Seifenuntersuchung. Der bisherige Gang ist namentlich in der Bestimmung des Trockengehaltes und der Fettsäure wenig dazu angethan, genaue, übereinstimmende Resultate zu liefern; er entbehrt der für technische Untersuchungen wünschenswerthen, raschen Ausführbarkeit und bei der kleinen Menge der zu den Proben verwendeten Substanz giebt er nicht die Garantie eines zuverlässigen Durchschnitt-Resultates.

Hr. Meister verwendet zur Untersuchung 80—100 Grm. aus verschiedenen Stellen der Seifentafel, löst in 1000 CC. Wasser und führt die einzelnen Bestimmungen mit je 50—100 CC. dieser Seifenlösung aus. Die Bestimmung des Trockengehalts wird vorgenommen durch Trocknen in einem tarirten Kochfläschchen bei 130° bis 140° mit gleichzeitigem Durchsaugen eines heissen, trockenen Luftstrome

Digitized by Google

Die Fettsäure, mit HCl ausgeschieden, wird mit CS_2 ausgeschüttelt und im Wasserstoffstrom (zur Verhinderung einer Oxydation der Oelsäure) völlig getrocknet. — Zur raschen Titration des Alkalis ist als Indicator der neue Farbstoff Eosin[1]) dem Lackmus vorzuziehen; beim Lackmus erfolgt die Röthung durch freie Mineralsäure allmälig ohne scharfen Uebergang, während beim Eosin die schön „morgenrothe" Farbe bei eintretender Säuerung plötzlich verschwindet.

Zur schnellen Vergleichung verschiedener Seifen eignet sich ein Titrir-Verfahren, welches auf einer Umkehrung der Clark'schen Härtebestimmung beruht; mit einer verdünnten Bariumnitratlösung, die nach den von Clark oder Boutron und Boudet angegebenen Verdünnungsverhältnissen auf eine Normal-Seife eingestellt ist, lässt sich eine beliebige Seifenlösung titriren, indem die Menge von Bariumnitratlösung, die bis zum Verschwinden des Seifenschaumes gebraucht wird, mit einiger Uebung sich genügend scharf bestimmen lässt. — Anstatt Bariumsalz verwendet man für die Seifentitration noch besser $\frac{1}{10}$ Normalbleinitrat; mit Jodkaliumpapier ist sehr genau der Punkt zu erkennen, wo alle Seife als unlösliches Beipflaster ausgeschieden und eben überschüssiges Blei in der Lösung vorhanden ist.

Hr. Piccard aus Basel macht Mittheilung über die Bestandtheile der Samenfäden des Rheinlachses und weist bezügliche Präparate vor.

Hr. Hotz-Osterwald giebt das gedrängte Resumé einer grösseren Arbeit: „Die Zerstörung der Codices und Palimpseste durch die modernen Gelehrten. Beiträge zur paläographischen Chemie und zur Geschichte der Technik."

Seit Sir Humphrey Davy's analytischen Untersuchungen vernachlässigt die Chemie paläographische Studien. Doch thut Abhülfe Noth, da die gelehrten Philologen etc. durch zweckwidrige Reagentien und deren verkehrte Anwendung die alten Handschriften zu schädigen, ja zu ruiniren pflegen. Abgesehen von der auf Papyrus verwendeten antiken Kohlen- oder Tuschtinte sind freilich die im Alterthum und Mittelalter gebrauchten Schreibpigmente bisher unerforscht. Namentlich ist der dunkel- bis hellbraune, ausnahmslos auf Pergament gebrauchte Farbstoff bis jetzt völlig räthselhaft. Gestützt auf sorgfältige Untersuchungen wies der Vortragende durch eine Reihe historischer, chemischer, mikroskopischer etc. Momente die Identität desselben mit dem Oenocyanin bez. Rosit und Purpurit nach. Dieser

[1]) Eosin, ein neulich von der Stuttgart-Mannheimer Gesellschaft in den Handel gebrachter Farbstoff, zeichnet sich in Lösung und auf Seide durch eine prachtvolle Fluorescenz aus, wodurch es in brillanter Weise die schönen Töne von Rosa und Granatroth vereinigt. Es erscheint in grünlich schimmernden, in Wasser leicht löslichen Krusten, der Alkaliverbindung eines durch Säuren in gelbrothen Flocken sich ausscheidenden Farbstoffes; es scheint mit den Bayer'schen Phtalsäurefarbstoffen verwandt zu sein.

Digitized by Google

Farbstoff wurde mittelst Coction meist aus Hefe dargestellt. Er war dem Alterthum schon lange vor seiner Verwendung zur Schrift zunächst als Malerfarbe bekannt. Während die herrschende Meinung den Stoff *a priori* als eisenhaltig betrachtet und danach behandelt, ist er an sich eisenfrei. Thatsächlich kommt allerdings vielfach ein Eisengehalt vor; aber er ist der Existenz und dem Quantum nach durchaus zufällig, übrigens leicht erklärlich, und fehlt häufig genug ganz. Dieses „Rebenbraun" tritt seit dem III. Jahrhundert nach Chr. zunächst in Griechenland als „ἔγκαυστον": das „Eingebrannte" „Gekochte" auf (woher *incaustuni*, *inchrostro*, *encre* und *ink*), herrscht, nahezu alle erhaltenen Handschriften antiker Werke umfassend, bis zu seiner Ablösung durch das moderne Gallat im XIV. Jahrhundert, welch letzteres ohne Zweifel eine arabische Erfindung ist.

Die gebräuchlichen Reagentien sind sämmtlich theils absolut, theils relativ tadelhaft; voraus die bis vor kurzem höchst angesehene, jetzt noch vielfach beliebte „Gioberti-Tinctur" (d. h. Blutlaugensalz mit Salzsäure), welche in Bälde Schrift und Pergament in blauen Staub verwandelt; nicht minder aber auch die gerühmten, angeblich ganz unschädlichen Schwefelmetalle, durch welche die Schrift verwaschen und häufig nach einiger Zeit ganz unerkennbar wird. Empfohlen wurde dagegen gelbes sowie rothes Blutlaugensalz mit Essigsäure, deren Produkt sich sammt dem Pergament bestens erhält. Successive Auftragung dieser Lösung kann z. B. selbst bei sonst verzweifelten Palimpsestfällen von Nutzen sein. Dagegen wirkt Rhodankalium, theoretisch anscheinend das beste Mittel, mit Essigsäure merkwürdiger Weise vehement contrahirend auf die Membran und ist aus diesem Grunde wenigstens in genannter Mischung unzulässig.

Beiläufig wurde u. a. der von der herrschenden Ansicht fälschlich den mittelalterlichen Mönchen schuldgegebene Verlust zahlreicher antiker Werke auf die physikalische Beschaffenheit des Papyrusstoffes, speciell auf dessen Neigung in feuchter Luft zu vermodern, zurückgeführt.

Sitzung der Chemischen Gesellschaft am 30. November 1874.

Hr. Nölting berichtet über eine von ihm und Hrn. Wurster in diesen Berichten bereits veröffentlichte Arbeit: „Ueber die Constitution einiger substituirter Benzole".

Hr. V. Meyer macht Mittheilung über das von ihm und Hrn. J. Locher dargestellte Dinitropropan, sowie über eine neue Bildungs- und Zersetzungsweise des Hydroxylanims. Er wird hierüber in einer besonderen Abhandlung berichten.

Derselbe Redner macht sodann auf die Gefahr aufmerksam, mit welcher die Darstellung von Nitroform verbunden ist. Dasselbe

Digitized by Google

wurde genau nach Schischkoff's Vorschrift durch Erhitzen von Trinitroacetonitril mit Wasser (in Portionen von 7 g.) dargestellt. Während nun die Reaction gewöhnlich glatt und ohne irgend welchen Unfall verläuft, trat bei einer Operation, welche genau wie die übrigen ausgeführt wurde, eine heftige Explosion ein, deren Ursache vollkommen unaufgeklärt ist. Die Darstellung des interessanten Körpers in grösseren Mengen bietet übrigens sonst keinerlei Schwierigkeiten und es empfiehlt sich aus dem angeführten Grunde nur, die Operation an einem Orte, der eine Gefahr für den Experimentator ausschliesst, vorzunehmen. Der Vortragende warnte ferner bei dieser Gelegenheit davor, salpetrigsaures Aethyl, wie es häufig geschieht, in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren, da beim Abbrechen der Spitze einer direct aus einer chemischen Fabrik bezogenen, Aethylnitrit enthaltenden Röhre, das mit einem eisernen Instrumente geschah, einmal eine Explosion und Zertrümmerung der Röhre erfolgte.

In Anschluss hieran bemerkte Hr. Weith, dass auch er Explosionen beobachtet habe, wo dieselben durchaus nicht zu erwarten waren. Bei der Darstellung von Chlorcyan durch Einleiten von Chlor in Cyanquecksilberlösung traten wiederholt Explosionen von äusserster Heftigkeit auf. Neuerdings bereitet derselbe das Chlorcyan nur noch aus Blausäure und Chlor, wobei niemals Explosionen beobachtet wurden.

Ueber einen Vortrag, in welchem Hr. Weith über ein neues unsymmetrisches Triphenylguanidin vom Schmelzpunkt 131° berichtete, das er in Gemeinschaft mit Hrn. B. Schröder aus Cyananilid und salzsaurem Diphenylanim dargestellt hat, werden die Autoren direct berichten.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Weith in Gemeinschaft mit Hrn. Ad. Weber Versuche angestellt, welche genau zu den jetzt auch von Carius constatirten Resultaten führten, dass nämlich aus Wasser und Stickstoff unter keinen Umständen salpetrigsaures Ammoniak entstehe. Die Versuche wurden nicht mit Luft, sondern mit chemisch reinem Stickstoff angestellt. Trotzdem man dies Gas 12 Stunden durch Wasser leitete, wurde keine Spur salpetrige Säure gebildet. Da das Ammoniumnitrit sehr zersetzbar ist, so hätte ein Theil desselben gleich nach seiner Entstehung wieder in Stickstoff und Wasser zerfallen können. Um auch diese Ursachen eines etwaigen Verlustes zu vermeiden, wurde das Gas durch reine Natronlauge (aus Natrium und Wasser bereitet) geleitet, da dann die salpetrige Säure in der Lauge zurückgehalten worden wäre. Der Versuch fiel indessen rein negativ aus. Die HH. Verfasser haben dagegen constatirt, dass Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak mit einander reichlich salpetrige Säure gaben, wodurch die Entstehung der salpetrigen Säure in der Natur eine einfache Erklärung findet. Die HH. Ver-

Digitized by Google

fasser werden über diese Versuche in einer ausführlichen Abhandlung berichten, in welcher auch eine Anzahl Versuche über Ozonbildung mitgetheilt werden sollen.

Zur Verallgemeinerung der von ihm gefundenen Synthese aromatischer Säuren durch Entschweflung der Senföle hat Hr. Weith in Gemeinschaft mit Hrn. A. Landolt auch das Verhalten des aus Parabromanilin (aus Acetanilid) entstehenden Senföls gegen Kupferpulver untersucht. Es wurde so Parabrombenzoësäure erhalten, die über 250° schmolz. Wie auch Beilstein bei der analogen Reaction mit Chloranilin beobachtet, ist die Ausbeute an Säure in diesem Falle gering. Trotzdem wurde genug davon erhalten, um Analysen des Silber- und Bariumsalzes ausführen zu können.

Hr. Witt machte Mittheilungen — welche bereits in diesen Berichten publicirt sind — über einige Derivate des 1.3 Dichlorbenzols.

Er sprach ferner über die Fortsetzung seiner Versuche zur Characteristik der Croissant und Bretonière'schen Farbstoffe, über welche er der Naturforscher-Versammlung zu Breslau bereits vorläufige Mittheilungen gemacht hat. Die käuflichen Farbstoffe bilden das Natriumsalz einer eigenthümlichen schwefelhaltigen Säure, die durch Fällen der Farbstofflösung mittelst Salzsäure als rein schwarzer, gallertartiger, in Wasser völlig unlöslicher Niederschlag erhalten wurde. Nach sorgfältigem Waschen, Abfiltriren und Trocknen schrumpft derselbe zu einer sammetschwarzen bröckligen Masse zusammen. Gegen die meisten Reagentien verhält sich dieser Körper ziemlich indifferent.

Hr. Witt hat in der Folge versucht, im Kleinen die besprochenen Farbstoffe darzustellen. Er hat dies nach der Patentvorschrift der Erfinder (deren Mittheilung er der Güte des Hrn. E. Kopp verdankt) durch Schmelzen geeigneter organischer Verbindungen mit einer Schwefellauge (dargestellt durch Kochen von 70 CC. Natronlauge von 40° Bé., 65 CC. H_2O und 30 Gramm Schwefelblumen) gethan. Er verwandte zunächst gemäss dem Patente 40 Gramm eines Kohlenhydrates (Stärkemehl, Sägespähne, Kleie) und 80 Grm. Schwefellauge. So, und noch leichter bei Anwendung grösserer Mengen der Schwefellauge, erhielt er Farbstoffe, die in jeder Beziehung den käuflichen gleichkommen. Von Interesse ist die Beobachtung von Hrn. Kopp, dass trocknes Natriumacetat mit Schwefel bis nahe zur Rothgluth erhitzt, eine kohlige Masse liefert, aus der sich ein ganz analoger Farbstoff ausziehen lässt. Bei der Bereitung dieser Farbstoffe entwickeln sich gleichzeitig äusserst stinkende Gase, die sich in dem reichlich übergehenden Wasser auflösen.

Auf Veranlassung des Hrn. Kopp stellte Hr. O. Hausamann Versuche an über die Bildung des rothen Schwefelquecksilbers und gelangte hierbei zu einer interessanten Darstellungsweise dieses Körpers, welche auf der Eigenschaft des Mercuriammonium-

Digitized by Google

chlorids, sich unter gewissen Verhältnissen in einer Natriumhyposulfitlösung aufzulösen, basirt.

Verfasser macht über die Bereitung des Zinnobers folgende Angaben.

Er stellt zunächst das Mercuriammoniumchlorid dar (den sogenannten unschmelzbaren, weissen Präcipitat) durch Eingiessen einer Sublimatlösung in überschüssiges, verdünntes Ammoniak. Der weisse Präcipitat setzt sich in Flocken zu Boden und die überstehende Flüssigkeit enthält Salmiak und überschüssiges Ammoniak. Zu dieser Flüssigkeit setzt man unter öfterem Aufrühren des Niederschlages etwas mehr einer concentrirten Natriumhyposulfitlösung als zur vollständigen Lösung des Präcipitates nothwendig ist. Wird diese Lösung in einer Schale erwärmt, so beginnt bald die Ausscheidung von Zinnober; das Erhitzen wird bis zur dünnen Breiconsistenz fortgesetzt.

Es scheint, dass das in der Lösung vorhandene Ammoniak und Chlorammonium auf die Bildung sowohl als auf das Aussehen des Produktes einen wesentlichen Einfluss ausübt. Die Temperatur beim Eindampfen der Hyposulfitlösung spielt ebenfalls eine Rolle in Bezug auf das Aussehen des Zinnobers. Wird bei 50 — 60° C. eingedampft, so entsteht ein helleres Präparat als bei circa 90 — 100° C.; Verfasser erhielt den schönsten Zinnober (hochroth) bei 70 — 80°.

Verfasser suchte, gestützt auf diese Beobachtungen, den Zinnober auf Baumwollgeweben darzustellen, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. Er imprägnirte mit der nach obigen Angaben bereiteten Hyposulfitlösung Baumwollzeug und dämpfte dasselbe; auch durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation erhielt er auf dem Gewebe nur orangefarbenes Quecksilber. Verf. glaubt sich dieses dadurch zu erklären, dass — da die Lösung des Präcipitats in Hyposulfit sehr verdünnt ist — der Zinnober in sehr fein zertheiltem Zustande auf der Faser ausgeschieden wird.

Sollten übrigens auch die Resultate noch günstiger ausfallen, so würden sich dennoch der Einführung dieses Verfahrens in den Zeugdruck gewisse praktische Schwierigkeiten entgegenstellen; so dürften z. B. die Druckklötze keine kupfernen oder messingenen Stifte enthalten, weil letztere von der Hyposulfitlösung sehr rasch angegriffen werden.

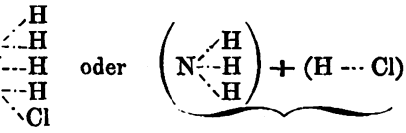
R. Gnehm zeigt hierauf einige Derivate des Methyldiphenylamins, über welche er bereits an anderer Stelle der Berichte Mittheilung machte, vor; unter anderem ein in schönen, weissen Nadeln krystallisirendes Bromsubstitutionsproduct und ein aus letzterem durch Einwirkung von Salpetersäure erhaltenen, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Nitrokörper. Ueber die näheren Eigenschaften dieser Körper wird Verf. bald Mittheilung machen können.

Die HHrn. V. Meyer und M. Lecco haben eine Reihe von

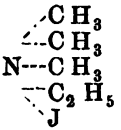
Digitized by Google

Versuchen begonnen, in der Absicht, experimentelles Material zur Entscheidung der Frage zu sammeln, ob der Salmiak (und die ihm analogen Verbindungen) als Derivate des fünfwerthigen Stickstoffs oder als Molekularverbindungen zu betrachten sind. Die Verf. geben vorläufig die ersten Resultate dieser noch nicht vollendeten Untersuchung.

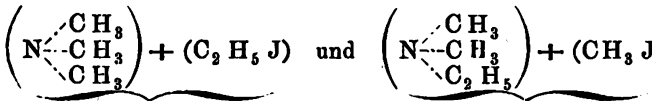
Die Frage, ob dem Salmiak die Formel



zukommt, lässt sich auf experimentellem Wege an den Substitutionsprodukten desselben prüfen. Verbindet man z. B. einerseits Trimethylamin mit Jodäthyl und andererseits Dimethyläthylamin mit Jodmethyl zu Ammoniumjodüren, so müssen die entstehenden Verbindungen, wenn der Salmiak der ersteren Formel entspricht, mit einander identisch sein, da sie dann beide der Formel



entsprechen. Sind aber der Salmiak und die ihm analogen Verbindungen molekulare Aneinanderlagerungen, so müssen zwei verschiedene Substanzen resultiren, die durch die Formeln



auszudrücken sind, und deren Verschiedenheit unzweifelhaft sein müsste, da die eine einen Complex Jodmethyl, die andere an dessen Stelle ein Molekül Jodäthyl enthielte.

Zur Prüfung dieser Fragen wollten die Verf. zunächst Dimethyläthylamin bereiten. Sie erwarteten dasselbe durch Einwirkung von reinem Dimethylamin auf Jodäthyl zu erhalten, da man ja allgemein annimmt, dass secundäre Amine durch Einwirkung von secundären in tertiäre übergehn. Dies ist indessen keineswegs allgemein der Fall und trifft, soweit die Erfahrungen der Verf. bisher reichen, gerade bei den einfachsten Basen nicht immer zu. Lässt man nämlich Dimethylamin (das Verf. nach der eleganten Methode von Baeyer und Caro leicht in chemisch reinem Zustande darstellen konnten) auf Jodäthyl einwirken, so erhält man keine nachweisbaren Mengen von Dimethyläthylamin, vielmehr verläuft die Reaction glatt in ganz anderem Sinne. Man erhielt leicht und in anscheinend äquivalenten Men-

Digitized by Google

gen zwei Salze, welche sich als die Jodwasserstoffsalze des Dimethylamins und des Dimethyl-Diäthylammoniums erwiesen. Die Reaction verläuft also nicht in dem erwartetem Sinne:

$$N(CH_3)_2H + JC_2H_5 = N(CH_3)_2C_2H_5 . HJ,$$

sondern vielmehr nach folgender Gleichung:

$$2N(CH_3)_2H + 2JC_2H_5 = N(CH_3)_2H . HJ + N(CH_3)_2(C_2H_5)_2J$$

Beide so erhaltene Basen wurde durch genau stimmende Analysen ihrer Platinsalze identificirt.

Diese Reaction scheint nicht nur für den gegebenen Fall, sondern auch für andere flüchtige Basen gültig zu sein, da auch bei Einwirkung von Diäthylamin auf Jodmethyl ein ähnliches Verhalten beobachtet wurde, über das die Verf. später genauer berichten werden. Verf. beabsichtigen auch, die Reaction zwischen einigen Jodüren und secundären Aminen mit demselben Alkoholradical zu untersuchen, was jetzt um so interessanter erscheint, da A. W. Hofmann bekanntlich nachgewiesen hat, dass, für die von ihm untersuchten Fälle, das folgende Reactionsschema gilt:

$$NH(C_2H_5)_2 + JC_2H_5 = N(C_2H_5)_3HJ$$

Die Lösung des Eingangs besprochenen theoretischen Problems werden Verf. nach diesen Erfahrungen auf einem etwas verändertem Wege anstreben: das oben erwähnte Dimethyl-Diäthylammoniumjodid (aus Jodäthyl und Dimethylamin) haben dieselben bereits in grösserer Menge rein dargestellt. Sie sind nun beschäftigt, ein Salz von gleicher Zusammensetzung aus reinem Diäthylamin und Jodmethyl darzustellen und die so entstehenden Salze

$$\left(N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right) + (C_2H_5J) \quad \text{und} \quad \left(N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right) + (CH_3J)$$

mit einander genau zu vergleichen. Erweisen sich dieselben identisch, so würde dies zu Gunsten der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs und der monomolekularen Natur des Salmiaks sprechen, während eine etwaige Verschiedenheit derselben zur Annahme der bimolekularen Natur des Salmiaks oder mindestens zu der Ansicht führen müsste, dass der Stickstoff nicht fünf gleichwerthige Affinitäten besitze, sondern dass zwei derselben in anderer Weise als die drei übrigen chemisch wirksam wären.

Digitized by Google

500. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Journal für praktische Chemie.

(Bd. X, Heft 7 und 8.)

Mayer, E. v. Ueber die unvollkommene Verbrennung von Gasen und Gasgemischen und die bei derselben sich äussernden Wirkungen der Affinität. S. 273.

Knop, W. Notiz über die antiseptische Wirkung der Salicylsäure. S. 351.

Genth, F. A. Ueber Nordamerikanische Tellur- und Wismuthmineralien. S. 355.

Stein, W. Zur Spectralanalyse gefärbter Flüssigkeiten, Gläser und Dämpfe. S. 368.

II. Dingler's polytechnisches Journal.

(Bd. 214, Heft 3 und 4.)

Gintl, W. J. Appreturmittel und Harzprodukte auf der Wiener Weltausstellung 1873. S. 221.

(A. Stärkefabrikation und Verwerthung der Nebenprodukte derselben. B. Albuminiumfabrikation und Verwerthung der Nebenprodukte derselben.)

Dragendorff. Nachweisung fremder Bitterstoffe im Biere. S. 233.

Vellet. Verhalten des salpetersauren Silberoxyds zum Wasserstoff. S. 235.

Troost und Hantefeuille. Ueber die Verbindungen des Wasserstoffes mit Alkali-Metallen. S. 236.

Valenciennes, A. Zur Metallurgie des Wismuths. S. 238.

Riche, A. Untersuchungen über Metall-Legirungen. (Fortsetzung.) S. 248.

Benner. Ueber die Prüfung des käuflichen Ultramarins auf seine Zartheit. S. 248.

Chabrier. Ueber die directe Bestimmung des Intensitätsgrades explosiver Mischungen und die Anwendung dieser Methode auf das Schiesspulver. S. 249.

Langdon, W. Ueber das Conserviren hölzerner Telegraphensäulen. S. 251.

Gintl, W. J. Appreturmittel und Harzprodukte auf der Wiener Weltausstellung 1873. S. 294.

C. Leimfabrikation und Verwerthung der Nebenprodukte derselben.

Burstyn. Nachweis von Terpentinöl oder Rosmarinöl in Maschinenölen. S. 300.

Heumann. Ueber die Verschlechterung der Farbe des Zinnobers, verursacht durch Berührung mit Kupfer und Messing. S. 302.

Witz, G. Volumetrische Bestimmung der essigsauren Salze und der Essigsäure bei Gegenwart von Mineralsäuren. S. 312.

Jicinscy. Fuckner's Diffusionsschneidemesser. S. 315.

Heintz, A. Die Zuckerbestimmung der Rüben. S. 317.

Kielmeyer. Anilinschwarz mit ferrocyanwasserstoffsaurem Anilin. S. 324.

Wehrlin und Schlumberger. Ueber ferrocyanwasserstoffsaures und ferridcyanwasserstoffsaures Anilin für Anilinschwarz. S. 327.

Liesegang. Die Lambertypie. S. 330.

III. Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(März, April 1874.)

Morawski. Ueber chlorfreie Derivate der Monochlorcitramalsäure. S. 469.

IV. Bulletin de l'Académie roy. de Belgique.

(No. 9 et 10.)

Henry. Sur l'anhydride hypo-azotique. p. 442.

Henry. Sur la production des hydrocarbures acétyléniques et la classification des hydrocarbures tetraatomiques en général. p. 448.

Spring. Sur deux nouveaux chlorures d'acides organiques et sur l'action du pentachlorure de phosphore sur les hyposulfites inorganiques. p. 494 et 508.

Digitized by Google

V. Comptes rendus.

(No. 19, 20, 21, 22.)

Berthelot. Sur une nouvelle classe de composés organiques, les carbonyles, et sur la fonction véritable du camphre ordinaire. p. 1093.
Berthelot. Action de la chaleur sur l'aldehyde ordinaire. p. 1100.
Landrin. Note sur la fabrication du papier au moyen du gombo et sur les usages industriels de cette plante. p. 1132.
Barbier. Sur le fluorène. p. 1151.
Muntz. De la matière sucrée contenue dans les champignons. p. 1182.
Henry. Sur le product d'addition du propylène à l'acide hypochloreux. p. 1203 et 1258.
Moutier. Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux. p. 1242.
Ditte. Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. p. 1254.
Raoult. Emploi du charbon de cornue dans la distillation de l'acide sulfurique. p. 1262.
Boivin et Loiseau. Influence de l'eau distilleé bouillante sur la liqueur de Fehling. p. 1263.

VI. Bulletin de la société chimique de Paris.

(No. 11.)

Urbain. Sur la coagulation de l'albumine. p. 484.
Hoff, J. van't. Faits pour servir à l'histoire de l'acide cyanacétique. p. 486.
Montgolfier, J. de Observations sur les pouvoirs rotatoires du camphre et de quelques autres corps. p. 487.
Riban, J. Sur les symboles employés dans la désignation des pouvoirs rotatoires. p. 492.

Nächste Sitzung: Montag, 28. December.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Tabelle *A*.

Ueber die absoluten und relativen Mengen Wasserstoffhyperoxyd in dem bei verschiedenen Windrichtungen und in vier verschiedenen Monaten des Jahres 1874 in der Peters-Akademie bei Moskau gefallenen Regen.

[Durchschnittswerthe, berechnet nach Formel (II).]

Bei:	N			NO			O			SO			S			SW			W			NW			Ohne Rücksicht auf Windrichtung ist gefallen:		
Ist gefallen:	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.	auf 1 qm.		in 1 l.
	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.	Regen.	H_2O_2.	H_2O_2.
	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.	Ltr.	Mgrm.	Mgrm.
Im Juli: (n =)	8.26	4.279	**0.52** (6)	3.64	1.383	**0.38** (1)	—	—	—	15.17	5.062	**0.33** (3)	0.28	0.266	**0.95** (1)	12.37	8.198	**0.66** (5)	3.22	2.654	**0.82** (4)	11.04	5.127	**0.46** (9)	53.98	26.969	**0.500** (29)
Im August: (n =)	0.34	0.040	**0.12** (2)	—	—	—	2.19	0.348	**0.16** (2)	6.82	2.022	**0.30** (2)	—	—	—	14.32	5.231	**0.37** (12)	66.58	13.539	**0.20** (16)	6.61	2.060	**0.31** (3)	96.86	23.240	**0.240** (37)
Im September: (n =)	10.32	0.836	**0.08** (2)	—	—	—	—	—	—	0.20	0.060	**0.30** (1)	0.54	0.540	**1.00** (1)	3.23	1.102	**0.34** (7)	8.13	3.827	**0.47** (10)	14.22	1.367	**0.10** (4)	36.64	7.732	**0.211** (25)
Im October: (n =)	1.08	0.064	**0.06** (3)	—	—	—	4.13	0.446	**0.11** (4)	19.42	2.621	**0.13** (8)	1.92	0.960	**0.50** (1)	2.26	0.441	**0.20** (2)	3.75	0.389	**0.10** (6)	0.95	0.043	**0.05** (2)	33.51	4.964	**0.148** (26)
In den vier Monaten zusammen: (n =)	20.00	5.219	**0.261** (13)	3.64	1.383	**0.380** (1)	6.32	0.794	**0.126** (6)	41.61	9.765	**0.235** (14)	2.74	1.766	**0.645** (3)	32.18	14.972	**0.465** (26)	81.68	20.409	**0.250** (36)	32.82	8.597	**0.262** (18)	220.99	62.905	**0.285** (117)

Tabelle *B*.

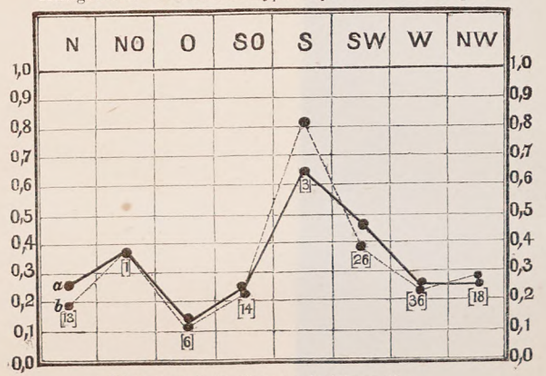
[Mittel, berechnet nach Formel (I).]

In 1 Liter Regenwasser ist an Wasserstoffhyperoxyd gefallen in Milligrammen:

Bei:	N	NO	O	SO	S	SW	W	NW	Monatsmittel.
Im Juli: (n =)	0.27 (6)	0.38 (1)	—	0.45 (3)	0.95 (1)	0.70 (5)	0.49 (4)	0.44 (9)	0.47 (29)
Im August: (n =)	0.11 (2)	—	0.16 (2)	0.33 (2)	—	0.33 (12)	0.23 (16)	0.22 (3)	0.26 (37)
Im September: (n =)	0.20 (2)	—	—	0.30 (1)	1.00 (1)	0.37 (7)	0.24 (10)	0.08 (4)	0.28 (25)
Im October: (n =)	0.05 (3)	—	0.09 (4)	0.12 (8)	0.50 (1)	0.14 (2)	0.10 (6)	0.05 (2)	0.11 (26)
In den vier Monaten zusammen: (n =)	0.19 (13)	0.38 (1)	0.11 (6)	0.23 (14)	0.82 (3)	0.39 (26)	0.24 (36)	0.28 (18)	0.28 (117)

Fig. 1.

Milligramme Wasserstoffhyperoxyd in 1 Ltr. Regen.



Viermonatliche Durchschnittswerthe.

Digitized by Google

Digitized by Google

Sitzung vom 28. December 1874.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Nach Verlesung der eingelaufenen Wahlvorschläge und der Geschenke für die Bibliothek theilte der Vorsitzende eine Einladung der K. K. Geologischen Reichsanstalt in Wien zu deren 25jährigem Stiftungsfeste mit, welches am 5. Januar 1875 um 12 Uhr im Museum der Anstalt beginnen wird.

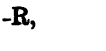
Mittheilungen.

501. O. Billeter: Ueber Rhodanphenyl.

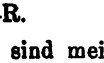
(Eingegangen am 28. December.)

Die schönen Untersuchungen von A. W. Hofmann haben dargethan, dass die Verbindungen von der allgemeinen empirischen Formel RCNS, welche bis dahin unter dem Namen von Sulfocyanaten zusammengefasst wurden, in zwei wesentlich von einander verschiedene Gruppen zu theilen sind. In den einen, den sogenannten Senfölen ist das in obiger Formel durch R bezeichnete Radical an eine Valenz des Stickstoffatoms der Gruppe CNS gebunden, während die Verbindungen der zweiten Klasse, die speciell mit dem Namen der Sulfocyanate oder Rhodanate belegt werden, das Radical an den Schwefel der CNS-Gruppe gelagert enthalten.

Die allgemeine Constitutionsformel für Senföle ist demnach



diejenige für die Rhodanate:



Von den Radicalen der Fettreihe sind meist beide Verbindungen bekannt, während bis jetzt nur die dem Senföl entsprechenden aromatischen Abkömmlinge dargestellt worden sind.

Hr. Weith veranlasste mich, Versuche anzustellen, um diese Lücke unter den aromatischen Verbindungen auszufüllen. Die

Digitized by Google

bis jetzt erhaltenen Resultate erlaube ich mir, im Folgenden mitzutheilen.

Als Ausgangsmaterial wählte ich zunächst die durch ihre grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnete Diazoverbindung des Benzols. Es liess sich erwarten, dass Rhodanwasserstoff auf schwefelsaures Diazobenzol so einwirkt, dass die Schwefelsäure und die beiden N-Atome des letztern austreten und der Rhodanwasserstoffsäure Platz machen würden nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5(N_2)SO_4H + CNSH = H_2SO_4 + N_2 + C_6H_5\text{---}S\text{---}CN.$$

Eine concentrirte wässrige Lösung von schwefelsaurem Diazobenzol wurde mit Rhodanwasserstoffsäure (aus Rhodanbarium und der nöthigen Menge Schwefelsäure bereitet) zusammengebracht, das Gemisch einige Zeit lang gelinde erwärmt und das Reactionsprodukt der Destillation mit Wasser unterworfen. Es ging hierbei mit den Wasserdämpfen ein gelblich gefärbtes Liquidum über, welches vom Wasser getrennt, mit $CaCl_2$ getrocknet und fractionirt wurde. Durch wiederholtes Fractioniren wurde ein zwischen 225—230° (uncorrigirt) siedendes Produkt erhalten, welches mit dem nach einer sogleich zu beschreibenden zweiten Methode erhaltenen identisch war. Ich habe indess nach der oben beschriebenen Methode bis jetzt keine genügenden Quantitäten dargestellt, um die Verbindung in absoluter Reinheit isoliren zu können. Immerhin ergab eine Schwefelbestimmung den von der Theorie verlangten Werth.

Bei weitem leichter gelingt die Darstellung nach einer andern Methode. Suspendirt man das Bleisalz des Phenylmercaptans in Alkohol und leitet in die Masse bei Abschluss der Luft (die Operation wurde in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen) einen Strom von gasförmigem Chlorcyan, so wird das Gas unter Erwärmen absorbirt, die gelbe Farbe der Masse geht in weiss über, indem das Phenylsulfhydratblei sich mit dem CNCl glatt umsetzt in Chlorblei und Rhodanphenyl nach der Gleichung:

$$(C_6H_5S)_2Pb + 2\,CNCl = PbCl_2 + 2\,C_6H_5.S.CN.$$

Aus der alkoholischen Lösung fällt auf Zusatz von Wasser fast reines Rhodanphenyl als ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Liquidum. Nach zweimaligem Fractioniren wurde der grösste Theil als eine constant siedende, farblose Flüssigkeit erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie.		Gefunden.	
C_7	84	62.22	62.23	—
H_5	5	3.70	3.82	—
S	32	23.70	—	—
N	14	10.37	—	10.75
	135	99.99.		

Digitized by Google

Das Rhodanphenyl stellt eine farblose, bei längerem Stehen sich allmählich schwach gelblich färbende Flüssigkeit dar, vom spec. Gewicht 1.155 bei $17\frac{1}{2}^0$ C. Es siedet bei einem Barometerstand von 706^{mm} constant und völlig unzersetzt bei 231^0 (corrigirt).

Die Constitution wurde durch folgende Zersetzungen unzweifelhaft festgestellt.

Zersetzung durch Salzsäure.

Mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180 bis 200^0 erhitzt zerfällt die Verbindung unter Wasseraufnahme in Phenylmercaptan, Kohlensäure und Ammoniak nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.S.CN + 2H_2O = C_6H_5SH + CO_2 + NH_3.$$

(Genau die analoge Umsetzung ist von A. W. Hofmann bekanntlich für das Rhodanäthyl constatirt worden.)

Die Umsetzung ist so glatt, dass sie sich zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eignet. Die oben für N angeführte Zahl ist erhalten worden durch Ueberführen des nach dieser Reaction erhaltenen Chlorammoniums in Platinsalmiak. Das bei der Zersetzung erhaltene Phenylmercaptan wurde mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz enthielt 48.70 pCt. Pb, Bleiphenylmercaptid verlangt 48.66 pCt.

Das isomere Phenylsenföl liefert bekanntlich mit Salzsäure unter denselben Bedingungen: Anilinchlorhydrat, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure.

Zersetzung durch Kaliumsulfhydrat.

Wie Rhodanäthyl so setzt sich Rhodanphenyl mit KHS in alkoholischer Lösung und zwar sofort und schon in der Kälte um in Phenylsulfhydrat und Rhodankalium:

$$C_6H_5.S.CN + HSK = C_6H_5.SH + CNSK.$$

Beim Vermischen der kalten Lösungen verschwindet der eigenthümliche Geruch des Rhodanphenyls und macht dem bekannten Geruch des Sulfhydrats Platz, welch letzteres mit Wasser aus der Lösung gefällt, in Alkohol gelöst und durch Ueberführung in das Bleisalz charakterisirt wurde. Die Bildung von Rhodankalium liess sich durch die auf Zusatz von Eisenchlorid eintretende blutrothe Färbung leicht constatiren.

Es ist hiernach ausser Zweifel, dass das dem Phenylsenföl isomere, wirkliche Sulfocyanphenyl vorliegt.

Ich bin mit der Untersuchung von weiteren Umsetzungsprodukten des Rhodanphenyls beschäftigt und beabsichtige nach der einen oder andern der angeführten Reactionen noch andere aromatische Rhodanate darzustellen. Vielleicht gelingt es auch durch Anwendung der zuletzt angeführten Methode zu dem wahren Rhodanderivat des Radicals Allyl zu gelangen, das bisher bekanntlich nicht hat erhalten werden können.

Digitized by Google

Schliesslich sei erwähnt, dass durch Destillation von benzolsulfosaurem Natrium mit Rhodankalium Rhodanphenyl nicht oder höchstens in sehr kleiner Menge gebildet wird, hauptsächlich entsteht hierbei Phenylsulfid, begleitet von den übrigen, bei der Destillation der benzolsulfosauren Salze auftretenden Substanzen.

Zürich (Universitäts-Laboratorium), 24. December 1874.

---

502. Moritz Traube: Erwiderung auf die Bemerkungen des Hrn. Oscar Brefeld.

(Eingegangen am 28. December.)

Das Septemberheft dieser Berichte enthält Bemerkungen des Hrn. Brefeld zu meiner Abhandlung über die Alkoholhefe (d. Ber. VII, S. 872), die ich, von einer längeren Reise zurückgekehrt, erst jetzt beantworten kann.

Hr. Brefeld bleibt auch jetzt noch bei seiner Behauptung stehen, dass Hefe, gleich allen anderen Pflanzen, ohne freien Sauerstoff nicht wachsen könne, ohne meine das Gegentheil beweisenden Versuche durch sachliche Einwendungen zu entkräften oder die gegen seine Versuche von mir erhobenen Bedenken zu widerlegen. Ich stelle demnach, da es sich darum handelt, den verdunkelten Thatbestand wieder ins richtige Licht zu setzen, unsere beiderseitigen Experimente noch einmal in kurzer Fassung einander gegenüber.

Meine Versuche waren folgende:

Ich stellte zunächst eine vollkommen sauerstoffgasfreie Nährflüssigkeit für die Hefe dadurch her, dass ich zu einer Lösung von Invertzucker und Hefeabsud noch etwas Indigschwefelsäure und Soda zufügte und die Mischung erhitzte. Beim Erhitzen reducirt der Invertzucker die Indigschwefelsäure zu einem farblosen Körper, der sich bei Berührung mit Sauerstoff sofort wieder bläut. So lange also noch eine Spur von Sauerstoff in der Flüssigkeit vorhanden, wird dies durch blaue Färbung angedeutet. Erst, wenn aller Sauerstoff von der Indigschwefelsäure aufgenommen und zu theilweiser Oxydation des Zuckers verwendet worden ist, tritt Entfärbung ein. Die farblos gewordene, vollkommen sauerstoffgasfreie Nährflüssigkeit wurde mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln über Quecksilber gebracht und eine Spur Hefe zugeführt, die sich in einigen Tagen so vermehrte, dass die Anfangs klare Flüssigkeit intensiv getrübt wurde. Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass diese Trübung durch Neubildung von Hefe veranlasst war, denn andere Elemente, die die Trübung hätten veranlassen können, waren nicht vorhanden.

Man sieht, diese Versuche sind nach schärfster, durchaus vorwurfsfreier Methode angestellt, und ich war wohl berechtigt, die be-

Digitized by Google

reits von Pasteur auf Grund von Versuchen behauptete, physiologisch höchst wichtige Thatsache von mir bis zur Evidenz erwiesen zu halten, dass die Hefe, entgegengesetzt allen höheren Organismen auch bei vollkommenem Ausschluss des Sauerstoffgases wachse und sich vermehre[1]).

Gleichwohl negirt Hr. Brefeld diese Versuche auf Grund seiner eigenen. Und welcher Art sind diese letzteren?

Er beobachtete mikroskopisch das Wachsthum der in einer kleiner Glaskammer befindlichen, von einer Kohlensäureatmosphäre umgebenen Hefe. Sie fuhr darin fort, zu wachsen. Er kam dadurch auf die Vermuthung, die aus Marmor und Salzsäure bereitete Kohlensäure enthalte beigemengte atmosphärische Luft und sah in der That, dass bei Behandlung der Kohlensäure mit Kalilauge $\frac{1}{100}$ Vol. nicht absorbirt wurde.

Um den beigemengten Sauerstoff zu entfernen, liess er die Kohlensäure durch eine sehr concentrirte Lösung alkalischer Pyrogallussäure streichen. Aber auch jetzt noch fuhr die Hefe fort zu wachsen.

Ein vorurtheilsfreier Beobachter wäre bei diesem Stande der Dinge auf die Vermuthung gekommen, dass Hefe denn doch in sauerstofffreier Atmosphäre wachsen könne.

Hr. Brefeld aber zog umgekehrt die überraschende Folgerung: durch alkalische Pyrogallussäure könne die Kohlensäure nicht von Sauerstoffgas befreit werden.

Zwar behauptet Hr. Brefeld, er habe den Sauerstoff direct nachgewiesen; aber nach welcher Methode? Er sagt in seiner Abhandlung (Landwirthschaft. Jahrbücher Jahrg. 3, Heft 1) wörtlich:

> „Absorptionsversuche mit Kalilauge ergaben, dass die Absorption des Sauerstoffs in der Lösung von pyrogallussaurem Kali eine unvollständige war; es blieb $\frac{1}{5000}$ Vol. nicht absorbirbaren Gases zurück."

Seit wann denn weist man die Anwesenheit von Sauerstoff mit Kalilauge nach? Wenn Kohlensäure, nach ihrem Durchgang durch

---

[1]) Hr. Friedr. Mohr (d. Ber. VII, S. 1421) ist der Ansicht, diese Thatsache sei durch die gewöhnliche Erfahrung und exacte Versuche schon lange erwiesen.

Ein Fuder Traubenmost gähre, bei Abhaltung der Luft von der Spuntöffnung, 3 bis 4 Wochen unter Vermehrung der Hefe fort. Diese Erfahrung ist jedoch weit entfernt, ein genaueres wissenschaftliches Experiment zu ersetzen, 1) ist hierbei die fortdauernde Neubildung der Hefe nicht constatirt, 2) ist der Most, ehe er ins Fass kommt, reichlich mit Luft in Berührung gewesen, 3) ist die Diffusion von Luft durch die Fasswandung, während der langen Dauer der Gährung nicht ausgeschlossen. Der citirte Versuch von van den Broek beweist für die vorliegende Frage ebenfalls nichts. Er beweist nur, dass die Gährung auch bei Ausschluss der Luft vor sich geht. Dass sich die Hefe während der kurzen (1 bis 2stündigen) Dauer des Versuchs vermehrt hätte, davon erwähnt van den Broek nichts.

Digitized by Google

Pyrogallussäure, mit Kali noch einen Rückstand giebt, kann dieser nicht reiner Stickstoff ohne Spur einer Sauerstoffbeimengung sein?

Und selbst zugegeben, die Kohlensäure in seinen Versuchen habe freien Sauerstoff enthalten — sind dann diese Versuche für vorliegende Frage überhaupt noch brauchbar?

Es ist klar: um die Behauptung zu begründen, dass Hefe ohne Sauerstoff nicht wachsen könne, gibt es keinen anderen Weg, als erstens eine völlig sauerstoffgasfreie Nährlösung herzustellen, zweitens die sofortige Hemmung des Wachsthums der Hefe darin zu constatiren.

Beide Bedingungen hat Hr. Brefeld nicht erfüllt. Nach seinem eigenen Geständniss liess ihn die Chemie in Stich; er vermochte keine sauerstoffgasfreie Kohlensäure herzustellen und in allen seinen Versuchen wuchs die Hefe weiter.

Solcher Beschaffenheit sind die Experimente, auf welche hin Hr. Brefeld bei seiner irrigen Meinung beharrt!“ [1])

Hr. Brefeld behauptet ferner, die beiden von mir ermittelten Thatsachen:

1) Hefekeime entwickeln sich ohne freien Sauerstoff nicht,

2) entwickelte Hefe vermag sich auch ohne Sauerstoff zu vermehren, ständen mit einander im Widerspruch, da Hefekeime und entwickelte Hefe ein und dasselbe sind. Es müsste demnach wenigstens eine dieser Thatsachen falsch sein.

Sollte aber nicht auch hier die Umkehrung seiner Folgerungen richtig sein und ein Unterschied zwischen Hefe und Hefekeime angenommen werden müssen, da beide sich verschieden verhalten?

An analogen Beispielen fehlt es nicht. Man weiss, dass während grüne Pflanzen die Kohlensäure zersetzen, ihre chlorophyllfreien Keime diese Fähigkeit nicht besitzen.

Noch schlagender ist folgende Thatsache: In Pasteur'scher Nährlösung (s. Pasteur, die Alkoholgährung. Uebersetzt von Griessmayer 1871 S. 65) tritt spontan niemals Hefebildung und Alkoholgährung auf, d. h. die in der Luft oder auf den Körperoberflächen vorhandenen Hefekeime bilden sich in Pasteur'scher Lösung nie zu Hefe aus (während bekanntlich Traubensaft, selbst gekochter, sehr bald spontan in Gährung geräth).

---

[1]) Hr. Brefeld sagt, die (von ihm früher so sehr ventilirte) Frage, ob die Hefe zum Wachsthum freien Sauerstoff bedürfe, sei nebensächlich und legt ein Hauptgewicht darauf, dass er den Beweis geliefert habe, die Gährung sei von dem Wachsthum der Hefe unabhängig, scheint aber hierbei übersehen zu haben, dass das bezüglich der letzteren Frage von ihm angestellte Experiment (Fortdauer der Gährung bei Luftabschluss) nur unter der Voraussetzung beweisend ist, dass die Hefe bei Luftabschluss nicht wächst. Ist diese Voraussetzung irrig — und das ist zweifellos der Fall — so verliert auch jener Versuch seine Beweiskraft.

Digitized by Google

Bringt man aber nur eine Spur fertig ausgebildeter Bierhefe in diese Lösung, so geht die Hefevermehrung mit Leichtigkeit vor sich. Es wäre indessen überflüssig, noch weitere Beispiele anzuführen, denn Thatsachen, die richtig beobachtet sind, können einander nicht widersprechen. Die Theorien haben sich den Thatsachen, nicht diese jenen unterzuordnen. Dass entwickelte Hefe sich auch ohne freien Sauerstoff vermehrt, habe ich, wie bereits oben auseinander gesetzt, nach schärfster Methode erwiesen; dass aber andererseits Hefekeime ohne freien Sauerstoff sich nicht entwickeln können, ergiebt sich nicht blos aus meinen, sondern auch aus den bekannten Versuchen Gay-Lussac's, der zerquetschte Trauben bei Ausschluss der Luft nicht in Gährung gerathen sah, obwohl hier offenbar die Anwenheit von Hefekeimen nicht ausgeschlossen war; ferner aus ähnlichen Versuchen von Döpping und Struve mit halb zertrümmerten Trauben (d. Ber. VII, 1402).

Die schliessliche Behauptung des Hrn. Brefeld, es sei zwecklos, dass sich Chemiker mit physiologischen Fragen befassen, ist nicht weniger kühn und unbegründet, als die vorhergehenden. Hr. Brefeld, der bisher Morphologe war, hat erst seit sehr kurzer Zeit Debüts in experimenteller Physiologie gegeben, von denen wir oben einige Proben kennen gelernt haben. Es ist nicht anzunehmen, dass sich die Chemiker durch sein Ausweisungsdecret abhalten lassen werden, das Gebiet der Physiologie auch fernerhin zeitweise zu betreten.

Breslau, 15. Decbr. 1874.

503. F. Beilstein und A. Kurbatow: Ueber isomere Dichlorbenzole.

(Eingegangen am 28. December.)

Auf S. 1398 des VII. Jahrgangs dieser Berichte theilten wir mit, beim Chloriren von Benzol ein flüssiges Dichlorbenzol erhalten zu haben, das uns identisch zu sein schien mit o-Dichlorbenzol (aus flüssigem Chlorphenol und PCl_5). Nur das Verhalten gegen Salpetersäure war verschieden, o-Dichlorbenzol nitrirte sich leicht und gab ein bei 43° schmelzendes Nitroderivat. Aus dem flüssigen Dichlorbenzol erhielten wir aber nur flüssige, braune Produkte. Ein einfacher Versuch ergab uns die Lösung des Widerspruches.

Uebergiesst man flüssiges Dichlorbenzol (so wollen wir das durch directes Chloriren des Benzols erhaltene Produkt bezeichnen) mit mässig rauchender Schwefelsäure und erwärmt, so löst sich das $o\text{-}C_6H_4Cl_2$ leicht auf. Das feste $p\text{-}C_6H_4Cl_2$ verbindet sich mit einer solchen Säure nur nach anhaltendem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 230° und auch dann nur unvollständig. Wird nun die

Digitized by Google

Lösung des flüssigen $C_6H_4Cl_2$ in der Schwefelsäure mit Wasser versetzt, so fällt sofort krystallisirendes p-$C_6H_4Cl_2$ heraus. Das blos durch Destillation und Ausfrieren gereinigte flüssige $C_6H_4Cl_2$ hält also noch viel festes p-$C_6H_4Cl_2$ gelöst. Man entfernt aus der Lösung die freie Schwefelsäure durch Baryt und erhitzt die freie Dichlorbenzol-Sulfosäure $C_6H_3Cl_2.SO_3H$ im Oelbade. Es entweicht $C_6H_4Cl_2$, das man mit Alkali wäscht und destillirt. Es ging bis zum letzten Tropfen bei 179° über und erwies sich als völlig identisch mit o-Dichlorbenzol. Die Salpetersäure wirkte nun glatt und ruhig darauf ein und wir erhielten das bei 43° schmelzende $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

Wir haben die Identität des flüssigen Dichlorbenzols mit o-$C_6H_4Cl_2$ ausserdem noch festgestellt durch ein genaues Vergleichen der beiden Sulfosäuren. Alle untersuchten Salze zeigten genau dieselbe Krystallform und Löslichkeit und denselben Wassergehalt. Wir führen daher nur deren Formeln an. Barytsalz $(C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Ba + 2H_2O$ Blättchen, in Wasser wenig löslich; Bleisalz $(C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Pb + 2H_2O$ Nadeln, in kaltem Wasser noch weniger löslich; Kalksalz $C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Ca + 2H_2O$ seidenglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Zum Ueberfluss haben wir auch noch das m-Dichlorbenzol (aus Dinitrobenzol) dargestellt und dessen Sulfosäure untersucht. m-$C_6H_4Cl_2$ siedet bei 172° (Thermometer im Dampf); spec. Gew. bei 0° = 1.307. Das Barytsalz der m-Dichlorbenzolsulfosäure $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet kurze, dicke Nadeln. Es verliert das Krystallwasser nicht im Exsiccator, sondern erst bei 185° vollständig. 100 Thl. Wasser lösen bei 14.8° 2.65 Thl. wasserfreies Salz. Bleisalz $(C_6H_3Cl_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$ glänzende, kurze Nadeln, verliert über Schwefelsäure zwei Mol. H_2O, das dritte erst bei 180°. Es ist in Wasser viel löslicher als das o-Salz. Kalksalz $(C_6H_3Cl_2.SO_3)_2Ca + 2H_2O$ glänzende Nadeln, verliert kein Wasser über Schwefelsäure; in Wasser sehr leicht löslich.

Beim Lösen von m-$C_6H_4Cl_2$ in Salpetersäure (1.52) bildet sich nur ein Mononitro-Derivat, das aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, welche bei 33° schmelzen. Formel $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

Die völlig ausser Zweifel gesetzte Verschiedenheit des flüssigen Dichlorbenzols vom m-$C_6H_4Cl_2$ stand in auffallendem Widerspruch zu der in letzter Zeit namentlich von Wurster und Grubenmann (S. 416 dieses Jahrgangs) vertretenen Ansicht der Identität des flüssigen Dibrombenzols Riese's mit dem m-$C_6H_4Br_2$; wir haben deshalb weitere Vergleiche der gechlorten Derivate des Benzols und Anilins mit den entsprechenden gebromten Derivaten angestellt, ausnahmslos aber eine völlige Uebereinstimmung im Verhalten beobachtet.

Festes p-Chloranilin wurde mit Chloracetyl in die Acetylverbin-

Digitized by Google

dung übergeführt. Letztere krystallisirt aus Essigsäure in langen, dicken Nadeln, die bei 172.5° schmelzen. Durch Salpeter-Schwefelsäure wurde daraus ein Nitroderivat bereitet und dieses durch Kochen mit Soda zerlegt. Das so erhaltene Chlornitro-Anilin $C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$ krystallisirt am schönsten aus Ligroin, worin es in der Kälte sehr wenig löslich ist, in orangegelben, flachen Nadeln, die bei 115° schmelzen. In Alkohol, Aether und Essigsäure löst es sich leicht, in CS_2 wenig in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Aus der Lösung in conc. HCl wird es durch Wasser gefällt.

Dasselbe Chlornitro-Anilin entsteht, wenn man $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ Schm. 54.5° (aus festem $C_5H_4Cl_2$) mit alkoholischem Ammoniak auf 210—220° erhitzt. Die Reaction verläuft sehr glatt[1]), während bei der entsprechenden Bromverbindung viel harzige Substanz entstehen soll. Durch Behandeln dieses Chlornitro-Anilins mit salpetriger Säure und Alkohol erhält man m-$C_6H_4Cl(NO_2)$, dieselbe Verbindung wie aus Dinitro-Benzol. m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ schmilzt bei 46° und siedet unzersetzt bei 233° (Therm. im Dampf). Wir haben daraus das flüssige m-Chloranilin dargestellt.

Der einfachste Weg zur Bereitung des m-Dichlorbenzols ist die Zerlegung des zweifach gechlorten Anilins. Führt man die Chlorirung des Acetanilids in wässeriger Lösung aus, wie es Griess vorschreibt, und auch Witt[2]) ausgeführt hat, so lässt sich die Bildung schmieriger Massen nicht vermeiden. Wir lösten 100 Gr. Acetanilid in einem Gemisch von 525 CC. Eisessig und 350 CC. Wasser unter Erwärmen und leiten die theoretische Menge Chlor ein. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und scheidet Dichloracetanilid aus, dem etwas Monochloracetanilid beigemengt ist. Man filtrirt den Niederschlag ab und zerlegt ihn durch Kochen mit Alkali. Das Dichloranilin wird in der bekannten, von Griess angegebenen Weise, vom Monochlor-Anilin befreit. Die Ausbeute ist eine sehr befriedigende.

Dichloranilin schmilzt bei 63° und siedet unzersetzt bei 245° (Therm. im Dampf). Witt giebt den Schmelzpunkt bei 62.5° und den (wahrscheinlich nicht corrigirten) Siedepunkt bei 239° an. Aus schwachem Alkohol krystallisirt das Dichloranilin in prächtigen, langen, seideglänzenden Nadeln.

Bei der Einwirkung von Salpetrigäther giebt Dichloranilin m-Dichlorbenzol. Wir haben die Natur dieses Körpers festgestellt durch Darstellung des bei 33° schmelzenden $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ und eine genaue Untersuchung der Salze der Sulfosäure $C_6H_3Cl_2.SO_3H$. Es ergab sich eine völlige Identität im Verhalten beider Dichlorbenzole.

Wie man aus Obigem ersieht, bestätigen unsere Versuche alle

[1]) Vergl. Laubenheimer. Diese Ber. VII, 1601.
[2]) Diese Berichte VII, 1601.

Digitized by Google

Beobachtungen, welche V. Meyer, Stüber, Wurster u. A. an den Bromderivaten des Benzols und Anilins gemacht haben mit Ausnahme der Constitution des flüssigen Dibrombenzols. Im Begriffe, diesen einzigen Widerspruch durch das Experiment zu lösen, erhielten wir die willkommene Nachricht[1]), dass V. Meyer die Verschiedenheit des flüssigen Dibrombenzols vom m-$C_6H_4Br_2$ festgestellt hat. Die in unserer Abhandlung niegergelegten Erfahrungen werden es nun leicht machen, auch das flüssige Dibrombenzol — die Orthoverbindung — rein darzustellen.

Wir haben unsere Beobachtungen in den Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom 19./7. Nov. und 17./5. Dec. vorgetragen.

St. Petersburg, d. 22./10. Dec. 1874.

---

504. Friedrich C. G. Müller: Zweite Mittheilung über die Diffusion der Gase durch die Wandung der Seifenblasen.

(Eingegangen am 28. December.)

In No. 15 dieser Berichte findet man die erste Mittheilung über diesen Gegenstand. Heute theile ich zuerst eine Abänderung des dort beschriebenen Experimentes mit, welche sich durch Leichtigkeit und Sicherheit der Ausführung empfiehlt und zugleich einen überraschenden Vorlesungsversuch darbietet. Man spannt ebenfalls eine Glasglocke mit der Oeffnung nach unten in ein Stativ und füllt sie mit Leuchtgas. Dann schiebt man das Rohr mit einer lufterfüllten Seifenblase unter und klemmt es zur Sicherheit in ein kleines Stativ. Nach einer halben Minute wird die Blase ein brennbares Gemisch von Leuchtgas und Luft enthalten. Um dies zu demonstriren, entfernt man den das Rohr schliessenden Schlauch mit Quetschhahn. Wie bekannt, zieht sich die Blase wie ein elastischer Kautschukballon langsam zusammen und treibt ihren Inhalt aus dem Rohr hinaus. Nähert man nun dem in eine Spitze von 1 Mm. Dicke ausgezogenen Ende des Rohrs eine Flamme, so entzündet sich das ausströmende Gas, und es wird ein kleines Flämmchen sichtbar, welches etwa 10 Secunden brennt. Dasselbe ist freilich nicht weithin sichtbar, sein Vorhandensein lässt sich aber einfach dadurch zeigen, dass man ein Hölzchen daran entzündet. Der Versuch ist in dieser Weise deshalb leichter auszuführen, weil man die Blase nicht wieder unter der Glocke fortzunehmen braucht, wobei sie leicht zerplatzt. Ferner besorgt man das Aufblasen erst in der Glocke, wenn das zuvor in Seifenbrühe getauchte Rohr festgeklemmt ist. Auch kann man die Blase dreist 5 Ctm. dick werden lassen.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1560.

Digitized by Google

Viel schöner als mit Leuchtgas nimmt sich für Vorlesungszwecke der eben beschriebene Versuch bei Anwendung von Aethylengas aus. Dann ist das Flämmchen nicht nur 1 Ctm. gross, sondern auch hell leuchtend, so dass es auf grosse Entfernungen gesehen werden kann. Statt einer Glocke muss man dabei einen mit dem Halse nach unten gerichteten Kolben nehmen, der mit einem lose schliessenden Kork verstopft ist, während das Glasrohr durch eine Durchbohrung des letzteren geht.

Bei Ausführung dieser, wie namentlich der folgenden Versuche kommt noch ein wichtiger Kunstgriff in Anwendung, wodurch die Haltbarkeit der Blasen bedeutend vermehrt wird. Man befeuchtet nämlich die Glocke oder den Kolben vorher mit Wasser; dadurch wird die Luft oder das Gas in ihr mit Feuchtigkeit gesättigt, so dass die Verdunstung der Seifenblasen nur ganz langsam vor sich gehen kann. Während sich die Blasen an freier Luft kaum eine Minute lang halten, dauern sie unter einer feuchten Glocke regelmässig über 4 Minuten und zeigen auf ihrer Oberfläche keine Fluctuationen; einmal hielt sich eine Blase sogar über 7 Minuten.

Die mitgetheilten Versuche beweisen unzweideutig, dass die dünne Flüssigkeitshaut, wie sie die Wandung der Seifenblasen bildet, den Gasen einen schnellen Durchtritt gestattet. Es erübrigt nun noch, festzustellen, dass hier auch eine wahre Diffusion stattfindet, dass also die Gasmoleküle frei durch die Intermolekularräume der Flüssigkeit schiessen. Es muss mit anderen Worten gezeigt werden, dass, dem Graham'schen Gesetze entsprechend, die leichteren Gase schneller hindurchdringen als schwerere.

Es ist klar, dass, wenn dieses Verhältniss besteht, sich die Dimension der Blasen bei Anwendung von Wasserstoffgas ändern muss. Man ist nun in der That im Stande, schon mit blossen Augen zu beobachten, dass mit Wasserstoff gefüllte Blasen an der Luft kleiner werden. Zur wissenschaftlichen Feststellung der Thatsache habe ich aber eine Anzahl genauer Messungen angestellt. Zu dem Behufe beobachtete ich die Blasen durch ein grosses Fernrohr mit Ocularmikrometer. So liess sich der Durchmesser auf $\frac{1}{3}$ Mm. genau messen. Uebrigens wurden die Blasen wie vorhin unter einer feuchten Glocke erzeugt. Die so ausgeführten Messungen zeigten ohne Ausnahme auf das schlagendste, dass die Wandung der Seifenblase eine ähnliche Rolle spielt, wie poröse Scheidewände. So oft man den Versuch ausführt, wird eine mit Wasserstoff gefüllte Blase in einer Umgebung von atmosphärischer Luft beträchtlich kleiner, umgekehrt nimmt eine mit Luft erfüllte Blase in Wasserstoff bedeutend an Volum zu. Die Grösse der Volumänderung ist natürlich von manchen Umständen abhängig. Wenn man übrigens durch vorsichtige Herstellung der Seifenlösung und durch gehöriges Anfeuchten der Glocke dafür sorgt, dass

Digitized by Google

sich die Blasen auch nur 3 Minuten halten, so wird sich deren Durchmesser stets mindestens um $\frac{1}{4}$ verlängern resp. verkürzen, selbst bei Anwendung von Leuchtgas. Mehrfach ist es mir gelungen, eine Luftblase in Wasserstoff um $\frac{1}{3}$ ihres Durchmessers zu vergrössern, was mehr als eine Verdoppelung des Volums bedeutet.

Als ich statt des Wasserstoffs Aethylengas anwandte, konnte keinerlei Volumveränderung der Blase festgestellt werden, was auch ganz in der Ordnung ist, insofern die Dichte des Aethylens nur wenig von der der Luft abweicht.

Zur Controle wurden auch noch lufterfüllte Blasen in Luft untersucht, wobei sich durchaus keine Aenderung des Volums zeigte. Nach diesen Versuchen kann kein Zweifel darüber sein, dass wir es mit einer wirklichen Diffusion zu thun haben. Daran knüpft sich die einfache Folgerung, dass die Abstände der Flüssigkeitsmoleküle eine beträchtliche Grösse haben müssen, denn das Aethylen mit 6 Atomen im Molekül dringt ebenso schnell hindurch, als die Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle der atmospbärischen Luft. In dieser Hinsicht spricht noch deutlicher die Diffusion des Aetherdampfs, deren Veranschaulichung mir nach einigen vergeblichen Bemühungen schliesslich aufs beste gelungen ist. Die Schwierigkeit liegt darin, dass es nicht möglich ist, in einigermaassen reinem Aetherdampf die kleinste Blase zu erzeugen, indem die Seifenlauge ihren Zusammenhang gänzlich verliert. Der Versuch gelingt nur, wenn der Aetherdampf sehr stark mit Luft verdünnt ist. Zu dem Zweck wendet man am besten ein spitz zulaufendes Weinglas an, in welches man, ohne umzuschwenken, einige Tropfen Aether giesst. Erzeugt man nun mit dem obigen Glasrohr eine Blase von nicht mehr als 1 Ctm. Durchmesser und hält sie etwa 8 Secunden lang mitten in das Weinglas, so lässt sie sich darnach anzünden. Statt die Blase selber anzuzünden, lässt man weit zweckmässiger ihren Inhalt wie oben aus der Spitze treten und entzündet ihn. Es zeigt sich eine blaue Flamme. Es ist schon ein Eintauchen von 6 Secunden hinreichend, um das Flämmchen zu erzeugen. Nach einiger Uebung misslingt der Versuch fast niemals. — Genau wie mit Aether kann man das Experiment auch mit Schwefelkohlenstoff anstellen.

Das Aethermolekül besteht aus 15 Atomen; trotzdem zeigt der Versuch, dass diese relativ grossen Moleküle mit der grössten Leichtigkeit durch die Zwischenräume zwischen den Molekülen einer tropfbaren Flüssigkeit dringen. Obgleich man aus theoretischen Gründen schon längst die Ansicht ausgesprochen hat, dass auch bei flüssigen und festen Körpern die Molekulardistanzen relativ sehr gross seien, bildet doch mein Experiment den ersten experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme. —

Osnabrück, den 26. Dec. 1874.

Digitized by Google

505. Aug. Laubenheimer: Ueber das Verhalten des Nitrobenzols gegen Chlor.

(Eingegangen am 28. December.)

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, in Nitrobenzol direct Chlor oder Brom einzuführen. Mitscherlich giebt an, dass Chlor bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht einwirke, und Kekulé hat nachgewiesen, dass Brom auch im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur auf Nitrobenzol nicht reagirt, und dass beim Erhitzen beider Substanzen nicht Bromderivate des Nitrobenzols, sondern unter Stickstoffentwicklung solche des Benzols entstehen. Ich habe nun gefunden, dass beim Einleiten von Chlor in Nitrobenzol, welches man mit 10 pCt. Jod versetzt hat, selbst bei einer Temperatur von wenigen Graden über 0 das Chlor leicht unter Chlorwasserstoffentwicklung absorbirt wird. Als die zur Bildung von Monochlornitrobenzol (und JCl_3) nöthige Menge von Chlor eingeleitet worden war, erstarrte beim Stehen in der Kälte das Produkt zu einem Krystallbrei. Letzterer wurde völlig geschmolzen, die Flüssigkeit mit Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen und mit Wasserdämpfen destillirt. Das weingelb gefärbte Destillat schied beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur schon reichlich Krystalle aus und erstarrte grösstentheils beim Abkühlen auf 0°. Durch Absaugen, Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich zolllange, wohlausgebildete, schwachgelblich gefärbte Krystalle, welche sich durch die Analyse als Monochlornitrobenzol $C_6H_4Cl.NO_2$ erwiesen. Sie schmolzen bei 45°.

Die drei Monochlornitrobenzole sind bekannt. Zwei davon, das bei 83° schmelzende und das bei 15° schmelzende, entstehen beim Nitriren von Monochlorbenzol. Die dritte bei 46° schmelzende Modification erhielt Griess beim Erhitzen des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung aus Paranitranilin (α-Nitranilin nach Hofmann) mit Soda. Mit letzterem Chlornitrobenzol ist das von mir dargestellte identisch. Es entstehen demnach bei Eintritt der Nitrogruppe in Chlorbenzol ganz andere Produkte als bei Eintritt von Chlor in Nitrobenzol.

Ich beabsichtige, das Verhalten des Nitrobenzols gegen Chlor noch eingehender zu studiren.

Giessen, Universitätslaboratorium, den 24. December 1874.

Digitized by Google

506. E. Baumann: Ueber Dicyandiamidin.

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 30. December.)

Haag [1]) machte bei der Untersuchung des Dicyandiamids die Beobachtung, dass dasselbe unter der Einwirkung verdünnter Säuren ein Molekül Wasser aufnimmt und dabei Salze einer starken Base liefert, die er Dicyandiamidin genannt hat. Diese Thatsache, dass ein völlig neutraler Körper durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in einen Körper überging, welcher so stark basische Eigenschaften besitzt, dass er mit den stärksten Säuren neutral reagirende Salze liefert, war höchst bemerkenswerth und konnte damals nicht genügend erklärt werden. Haag hat eine Reihe von gut krystallirten Salzen des Dicyandiamidins und eine Kupferverbindung desselben, in welcher 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Kupfer ersetzt sind, untersucht und beschreibt dieselben sowie das „freie Dicyandiamidin" in der citirten Arbeit. Seit dieser Arbeit von Haag scheint das Dicyandiamidin nicht wieder Gegenstand der Untersuchung gewesen zu sein.

Vor einiger Zeit machte ich in einer kurzen Notiz [2]) die Mittheilung, dass es gelingt, das Dicyandiamidin synthetisch darzustellen durch Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Guanidin. Meine hierüber l. c. gemachten Angaben möchte ich dahin ergänzen, dass diese Darstellung des Dicyandiamidins am besten gelingt, wenn man 2—2½ Theile trockenen Harnstoff mit 1 Theil trockenem kohlensauren Guanidin auf 150—160° erhitzt; sobald die Anfangs sehr stürmische Entwicklung von Ammoniak nachgelassen und das kohlensaure Guanidin sich aufgelöst hat, lässt man erkalten, löst in Wasser und fällt durch Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat die Kupferverbindung der Base; aus dieser werden durch Zerlegen derselben mittelst Schwefelwasserstoff und Zusatz der betreffenden Säuren die Salze des Dicyandiamidins erhalten.

Mit anderen Guanidinsalzen, namentlich dem schwefelsauren und salzsauren gelingt die Reaction viel schwieriger, und wenn sie gelingt, wird immer nur sehr wenig Dicyandiamidin gebildet. Mit dem kohlensauren Salze dagegen gelingt dieselbe bei einiger Vorsicht ebenso leicht als die Biuretreaction beim Erhitzen des Harnstoffs allein und kann, wie diese zum Nachweis des letzteren dient, zur Erkennung geringer Mengen von kohlensaurem Guanidin oder überhaupt von Guanidinverbindungen benutzt werden, insofern letztere leicht in das kohlensaure Salz übergeführt werden können.

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. 122, 25 ff.
[2]) Diese Ber. VII, 446.

Digitized by Google

Hat man sehr geringe Mengen von kohlensaurem Guanidin mit Harnstoff erhitzt, so giebt die Lösung der geschmolzenen Masse nach Zusatz von Natronlauge und einigen Tropfen Kupfersulfat anfänglich nur die Färbung der Biuretreaction, bald jedoch scheiden sich in der Kälte die charakteristischen, rosenrothen Krystalle der Kupferverbindung aus, die unter dem Mikroskop als feine, unter einander verwachsene Nadeln erscheinen.

Nach der Synthese des Dicyandiamidins habe ich für dasselbe die Constitutionsformel

$$NH = C\begin{cases} NH\cdot\cdot CO\cdot\cdot NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

aufgestellt, nach welcher das Dicyandiamidin sich in ähnlicher Weise vom Guanidin ableitet, wie beispielsweise die Hydantoinsäure vom Glycocoll. Dass obige Formel in der That der richtige Ausdruck für das ganze chemische Verhalten des Dicyandiamidins ist, haben die nachstehenden Untersuchungen mit Sicherheit ergeben.

Kohlensaures Dicyandiamidin.

Haag[1]) giebt für die Darstellung von freiem Dicyandiamidin folgendes Verfahren an. In eine Lösung von schwefelsaurem Dicyandiamidin wurde so lange kohlensaurer Baryt eingetragen als noch Kohlensäure entwich, hierauf wurde filtrirt und eingedampft; dabei erhielt er eine stark alkalische, die Haut wie Aetzkali schlüpfrig machende Masse, welche beim Erwärmen deutlich Ammoniak entwickelte und auf Zusatz von absolutem Alkohol farblose, glänzende, harte Kryställchen ausschied, welche in Alkohol schwierig, in Wasser sehr leicht löslich waren und stark alkalische Reaction zeigten; bei 110° getrocknet zeigten sie keine Gewichtsabnahme. Die Analyse ergab für Kohlenstoff und Wasserstoff die Werthe:

C 20.2 pCt. H 6.8 pCt.

Daraus berechnete Haag, dass die von ihm erhaltenen Krystalle eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_6N_4O + H_2O$ darstellen: eine solche verlangte für

C 20.0 pCt. H 6.7 pCt.

Haag betrachtete darnach das hydratische Dicyandiamidin als eine dem Harnstoff polymere Verbindung, welche stark alkalische Eigenschaften besitze und unter Austritt von 1 Mol. Wasser Salze bilde.

Haag scheint bei seiner Darstellung des Dicyandiamidins übersehen zu haben, dass dasselbe sich mit Kohlensäure verbindet, indem er wahrscheinlich ein Salz, welches freie Säure enthielt, verarbeitete. Wird neutrales, schwefelsaures Dicyandiamidin in concentrirter Lösung

[1]) Annal. Chem. Pharm. 122, 80.

Digitized by Google

mit in Wasser zertheiltem kohlensauren Baryt zusammengebracht, so entwickelt sich keine Spur von Kohlensäure. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung enthält das kohlensaure Salz der Base, das stark alkalisch reagirt und auf Zusatz von Säuren Kohlensäure entwickelt. Die Lösung dieses Salzes muss, um Zersetzung zu vermeiden bei niederer Temperatur möglichst rasch abgedampft werden; zuletzt wird die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunstet; man erhält so eine syrupöse Masse, in welcher nadelförmige Krystalle sich abscheiden, die ohne Zweifel das kohlensaure Dicyandiamidin darstellen; dasselbe konnte aber nicht von der syrupdicken Masse getrennt und in einem für die Analyse tauglichen Zustande erhalten werden; der Syrup wie die erwähnten Krystalle lösen sich leicht in absolutem Alkohol.

Verdunstet man nach Haag's Angabe die durch Zersetzung von schwefelsaurem Dicyandiamidin mit kohlensaurem Baryt erhaltene Flüssigkeit auf dem Wasserbade, so erhält man die von Haag beschriebene dickflüssige Masse, welche auf Zusatz von Alkohol glänzende, harte Krystalle abscheidet, welche durch Abwaschen mit Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, rein erhalten werden. Die Ausbeute an diesen Krystallen ist verschieden je nach der Dauer der Erhitzung der concentrirten Lösung; je länger dieselbe auf dem Wasserbade eingedampft wurde, desto mehr Krystalle wurden nach Zusatz von Alkohol zu der Masse erhalten. Während des Abdampfens giebt die Flüssigkeit Ammoniak ab, welche Thatsache auch von Haag beim Erhitzen der syrupösen Masse beobachtet worden ist; es entweicht aber hierbei nicht bloss Ammoniak, sondern auch Kohlensäure, und zwar wurde stets beobachtet, dass, sobald Ammoniak entwich, gleichzeitig auch Kohlensäure von der Flüssigkeit ausgegeben wurde.

Die, wie oben beschrieben, erhaltenen Krystalle sind in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich; ihre Lösung giebt mit Natronlauge und Kupfersulfat versetzt keinen rothen Niederschlag und auch keine rothe Färbung, sie bestehen also weder aus Dicyandiamidin, noch aus einer Verbindung desselben. Die Lösung besitzt stark alkalische Reaction, mit Salzsäure versetzt entwickelt sie Kohlensäure; durch Abdampfen der salzsauren Lösung wurde ein salzsaures Salz erhalten, das sich in Alkohol leicht löste; die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid keine Fällung, beim langsamen Verdunsten dieser Flüssigkeit krystallisirten aus derselben lange, rothgelbe Prismen. Die Analyse dieser Krystalle ergab für dieselben die Zusammensetzung des salzsauren Guanidinplatinchlorids.

	Gefunden.	Berechnet.
C	4.8	4.5
H	2.25	2.3
Pt	37.5	37.3.

Das kohlensaure Dicyandiamidin hatte sich somit beim Eindampfen

Digitized by Google

theilweise zersetzt in kohlensaures Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure nach der Gleichung:

$$\left(HN = C\begin{cases} NH - - CO - - NH_2 \\ NH_2 \end{cases}\right)^2 H_2CO_3 + 2H_2O$$

$$= \left(HN = C\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases}\right)^2 H_2CO_3 + 2CO_2 + 2NH_3$$

Nach Obigem kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass die von Haag als „freies Dicyandiamidin" beschriebene Substanz nichts anderes als kohlensaures Guanidin war; damit stimmt auch die von Haag ausgeführte Analyse vollkommen, denn das kohlensaure Guanidin hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das von Haag angenommene hydratische Dicyandiamidin

$$C_2H_6N_4O + H_2O.$$

Die durch obige Gleichung ausgedrückte Zersetzung des kohlensauren Dicyandiamidins geht vollständig vor sich, wenn man die Lösung desselben einige Stunden kocht, oder ca. einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Sie vollzieht sich aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; so hatte sich eine Lösung nach dreiwöchigem Stehen bei Sommertemperatur vollständig zersetzt. Dabei hatte sich das kohlensaure Guanidin in grossen, ziemlich regelmässig ausgebildeten Krystallen abgeschieden. Hr. Bodewig hatte die Güte dieselben Krystalle krystallographisch zu untersuchen und theilte mir vorläufig darüber mit:

„Krystallsystem quadratisch, die optischen Eigenschaften sind identisch mit denen des aus Rhodanammonium dargestellten kohlensauren Guanidins; beide sind stark circularpolarisirend."

Eine ausführliche Beschreibung der Krystalle wird Hr. Bodewig binnen Kurzem in Poggendorff's Annalen veröffentlichen.

Doppelt kohlensaures Dicyandiamidin.

Das Dicyandiamidin giebt mit Kohlensäure nicht bloss ein neutrales, sondern auch ein saures Salz, und dieses ist wegen seiner Schwerlöslichkeit wohl das bemerkenswertheste unter den Salzen desselben. Leitet man in eine nicht zu verdünnte Lösung von kohlensaurem Dicyandiamidin einen anhaltenden Strom von Kohlensäure, so beginnt die Flüssigkeit bald sich zu trüben und einen allmälig sich vermehrenden krystallinischen Niederschlag abzusetzen. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet; es wurde so ein leichtes, weisses Krystallpulver erhalten, das unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, meist concentrisch verwachsenen Nadeln bestand. Bei längerem Liegen über Schwefel-

Digitized by Google

säure bei niederer Temperatur nahm dasselbe an Gewicht nicht ab. Die Analyse ergab Werthe, die ziemlich annähernd für die Zusammensetzung $C_2 H_6 N_4 O . H_2 CO_3$ stimmen.

	Gefunden.	Berechnet.
C	22.5	21.9
H	5.4	4.8.

Die Kohlensäurebestimmung ergab:

Gefunden.	Berechnet.
25.9	26.7.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft beständig, zersetzt sich aber sehr leicht bei Gegenwart von Wasser und bei wenig erhöhter Temperatur. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich: ein Theil des frisch bereiteten Salzes erforderte zur Lösung circa 150 Theile Wasser von 18°. Beim Erhitzen beginnt es schon unter 50° sich zu zersetzen, bei 60° bis 65° schmilzt es zu einer anfangs durchsichtigen Masse; längere Zeit bei 100° getrocknet, zeigte es folgende Gewichtsabnahmen:

I.	II.	III.
32.9 pCt.	32.3 pCt.	31.1 pCt.

Die bei 100° getrocknete Substanz konnte nun ohne weiter an Gewicht zu verlieren auf 160° bis 170° erhitzt werden. Die erhaltenen Gewichtsabnahmen stimmen nicht für eine einfache Zerlegung des sauren Salzes in neutrales Salz, Kohlensäure und Wasser. Die Zersetzung war eine tiefere: das Wasser, welches abgespalten wurde, wirkte, gleich weiter zerlegend, auf das kohlensaure Salz ein; neben Kohlensäure wurde auch Ammoniak entwickelt; die nach dem Trocknen zurückgebliebene Masse bestand aus kohlensaurem Dicyandiamidin und kohlensaurem Guanidin, die durch Alkohol leicht von einander getrennt werden konnten. Die Zersetzung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden

$$4(C_2 H_6 N_4 O . H_2 CO_3) = (C_2 H_6 N_4 O)^2 H_2 CO_3 + (CH_5 N_3)^2 H_2 CO_3 + 4 CO_2 + 2 NH_3.$$

Dieser Spaltung würde ein Gewichtsverlust von 32.0 pCt. entsprechen.

Uebergiesst man das krystallisirte Salz mit Wasser und erwärmt auf ca. 60°, so löst sich dasselbe unter reichlicher Kohlensäureentwicklung auf, beim längeren Digeriren dieser Lösung zersetzt es sich vollständig in kohlensaures Guanidin, Kohlensäure und Ammoniak. 0.646 Grm. des Salzes gaben nach 12stündiger Digestion mit Wasser 0.351 Grm. kohlensaures Guanidin = 54.3 pCt. Die nach der Gleichung:

$$(C_2 H_6 N_4 O . H_2 CO_3)^2 + H_2 O = (CH_5 N_3)^2 H_2 CO_3 + 3 CO_2 + 2 NH_3$$

verlaufende Reaction würde 54.8 pCt. kohlensaures Guanidin liefern.

Digitized by Google

Freies Dicyandiamidin.

Dasselbe wird leicht in Lösung erhalten, wenn man salzsaures Dicyandiamidin mit Silberoxyd zerlegt. Die so erhaltene Lösung besitzt stark basische Eigenschaften und nimmt begierig Kohlensäure aus der Luft auf. Beim Verdunsten derselben über Schwefelsäure bis zum Syrup scheiden sich dem Harnstoff ähnliche Krystalle ab, die die reine Base zu sein scheinen. Dieselbe scheint zwar etwas mehr Neigung zum Krystallisiren zu besitzen als das kohlensaure Salz, aber sie wurde doch nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten. Dieselbe ist in Alkohol leicht löslich, durch Zusatz von Aether wurde aus dieser Lösung eine nicht reichliche, krystallinische Abscheidung erhalten. Die Lösung der Base giebt mit Kupfersulfat einen violetten, gallerartigen Niederschlag, mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid weisse, amorphe Fällungen.

Verbindungen des Dicyandiamidins mit Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure sind von Haag ausführlich beschrieben. Hinsichtlich ihres Verhaltens bei höherer Temperatur wurden vorläufig das salzsaure und schwefelsaure Salz untersucht; dieselben können bei 160° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei weiterem Erhitzen zerlegen sie sich allmälig vollständig in Ammoniumsalze, Ammoniak und einen weissen, amorphen, in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslichen Körper, der noch schwach basische Eigenschaften besitzt. In Säuren und in Alkalien ist er löslich und liefert mit ersteren krystallinische Verbindungen, die sich leicht in ihre Bestandtheile zerlegen. Bekanntlich hat Nencki[1]) vor Kurzem durch Erhitzen von Guanidinsalzen eine Reihe von interessanten Körpern erhalten und nach dem Bisherigen ist zu erwarten, dass die Salze des Dicyandiamidins beim Erhitzen den von Nencki beschriebenen Körpern ähnliche Verbindungen liefern werden, die Gegenstand weiterer Untersuchung sein sollen.

Oxydation des Dicyanidiamidins.

Die Verbindungen der Base mit stärkeren Säuren sind sehr beständig und verändern sich nicht, selbst bei längerer Digestion der Lösungen. Beim Erwärmen mit feuchtem Queckksilberoxyd tritt keine Oxydation ein, dieselbe wird aber leicht erzielt, wenn man nach der von Strecker zur Oxydation des Guanidins benutzten Methode verfährt. Salzsaures Dicyandiamidin wurde mit verdünnter Salzsäure und chlorsaurem Kali auf dem Wasserbade verdunstet; dabei fand unter Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung Zersetzung statt. Die eingedampfte Masse wurde mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit Platinchlorid versetzt und der dadurch erzeugte Niederschlag

[1]) Diese Ber. VII, 775 ff. 1584 ff.

Digitized by Google

von Kaliumplatinchlorid wurde abfiltrirt; die nun auf ein kleines Volumen eingeengte Flüssigkeit gab die für das salzsaure Guanidinplatinchlorid charakteristischen, rothgelben Prismen. Die Platinbestimmung ergab den von demselben verlangten Werth:

	Gefunden.	Berechnet.
Pt	37.06 pCt.	37.3 pCt.

Die Oxydation verläuft somit nach der Gleichung

$$2\left(NH=C\begin{matrix}NH\cdots CO\cdots NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right) + 3\,O = 2\left(NH=C\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix}\right) + 2\,CO_2 + 2\,N + H_2O.$$

Das Dicyandiamid liefert bei der Oxydation in saurer Lösung Guanidin, da es durch Einwirkung der Säure erst in Dicyandiamidin übergeführt wird. Für die Betrachtung der Harnsäure als substituirtes Dicyandiamid wäre es von Interesse gewesen, das Verhalten substituirter Dicyandiamide nach dieser Richtung zu untersuchen; bis jetzt ist es mir indessen nicht gelungen, solche Körper aus dem Dicyandiamid darzustellen.

Umwandlung des Dicyandiamidins in Harnstoff.

Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem oder kohlensaurem Dicyandiamidin mit überschüssigem Barytwasser, filtrirt vom abgeschiedenen schwefelsauren oder kohlensauren Baryt ab und erwärmt die so erhaltene klare Lösung, die noch überschüssigen Baryt enthält, auf dem Wasserbade, so beginnt sich dieselbe bald zu trüben und gleichzeitig Ammoniak zu entwickeln. Das Erwärmen wurde so lange fortgesetzt, als sich noch deutlich Ammoniak entwickelte, alsdann wurde der noch gelöste Baryt durch Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf ein kleines Volumen verdunstet; nach einiger Zeit erstarrte beinahe die ganze Flüssigkeit zu farblosen, langen Prismen, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt wurden. Die so erhaltenen Krystalle zeigten neutrale Reaction, hatten den Schmelzpunkt von 118° und gaben in geringster Menge die Biuretreaction aufs Deutlichste; zur weitern Bestätigung wurden die oxalsaure und salpetersaure Verbindung dargestellt, die vollkommen die Eigenschaften der Harnstoffverbindungen besassen. An der Identität dieses Körpers mit Harnstoff war somit nicht zu zweifeln; das Dicyandiamidin hatte sich nach der Gleichung zersetzt:

$$NH=C\begin{matrix}NH\cdots CO\cdots NH_2\\ NH_2\end{matrix} + 2\,H_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\ NH_2\end{matrix} + CO_2 + 2\,NH_3.$$

Digitized by Google

Nach dem im Vorstehenden Mitgetheilten kann kaum ein Zweifel darüber bestehen, dass dem Dicyandiamidin die Formel

$$NH = C\begin{cases} NH\cdot\cdot CO\cdot\cdot NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

als richtigster Ausdruck für dessen ganzes chemisches Verhalten zukommt; nach derselben sind eine grosse Anzahl von Körpern denkbar, die sich vom Dicyandiamidin ableiten lassen, und die dargestellt werden können einerseits durch Einwirkung von Harnstoff auf substituirte Guanidine, andererseits von Guanidin auf substituirte Harnstoffe. So lässt sich bei der Einwirkung von geschmolzenem Harnstoff auf Kreatin ein Körper erwarten von der Zusammensetzung

$$CH = C\begin{cases} NH\cdot\cdot CO\cdot\cdot NH_2 \\ N(CH_3)\cdot\cdot CH_2\cdot\cdot COHO. \end{cases}$$

Mit der Darstellung eines solchen Körpers bin ich noch beschäftigt.

Versuche eine dem Dicyandiamidin entsprechende Schwefelverbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid unter geigneten Verhältnissen darzustellen, haben bis jetzt zu keinem Resultate geführt.

Ich setze die Untersuchungen fort und habe zunächst begonnen die Beziehungen der von Hallwachs entdeckten Amidodicyansäure zu bekannten Körpern zu ermitteln, über welche ich demnächst zu berichten hoffe.

---

507. E. Lippmann: Ueber das verschiedene Verhalten von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 29. Decbr.)

Vor einigen Jahren (1866[1]) habe ich die Einwirkung von Jod auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Amylen untersucht. Hierbei wurde die Bildung von unterjodiger Säure als eine wahrscheinliche bezeichnet, obgleich ich nicht diese Jod-Sauerstoffverbindung oder eines ihrer Salze analysirt hatte. Durch verschiedene Umstände wurde die Fortsetzung dieser Untersuchung verzögert, um 1869 wieder von Hlasiwetz und Weselsky[2]) aufgenommen zu werden, und wurden zunächst Jodsubstitutionsprodukte des Phenols mittelst dieser Methode dargestellt. Die Jodirung sollte hierbei nach folgender Gleichung vor sich gehn:

$$2C_6H_6O + HgO + 4J = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O.$$

[1]) Compt rend. 63, 968.

[2]) Diese Berichte II, 522.

Digitized by Google

In analoger Weise wurde auch die Bildung des Bijodphenols erklärt. Dieser Anschauung zufolge wurde der Sauerstoff des Quecksilberoxyds durch Jod überhaupt freigemacht, 2 Molekülen Phenol 1 Molekül Wasserstoff, unter Wasserbildung entzogen, für welche erstere 2 J eintreten — eine Erklärung die „am Papiere" elegant erscheint, mich aber ihrer Seltsamkeit wegen nicht befriedigte.

Das Hg O sollte hierbei eine Ausnahmsstellung vor anderen Oxyden, ebenso das Jod vor den übrigen Halogenen einnehmen. Da nun ferner eine alkoholische Jodlösung mit überschüssigem Quecksilberoxyd digerirt, bei der Temperatur des siedenden Alkohols nicht in HgJ_2 und Sauerstoff zerfällt, wie sich aus Folgendem ergeben wird, so sieht man sich zu der Annahme genöthigt, dass erst die Gegenwart eines dritten Körpers, wie z. B. des Phenols, das Loslösen des Sauerstoffs vom Quecksilberoxyd ermöglicht, wo dann erst dieser Sauerstoff sofort auf das Phenol Wasserstoff entziehend einwirken kann, welche Reaction zu den mysteriösen Contactwirkungen zu zählen wäre!!

Weselsky[1]) hat später die Jodsubstitutionsprodukte der Salicylsäure, Oxy- und Paroxybenzoësäure nach dem gleichen Verfahren dargestellt. Bei dieser Gelegenheit bezeichnet er dieses Verfahren als wirkungslos bei einer grossen Anzahl nicht aromatischer Verbindungen, unter Anderen des Amylen. Später[2]) hat er selbst diesen Irrthum berichtigt. Dass aber viele von ihm als indifferent bezeichnete Substanzen hierbei doch jodirt werden, das soll den Gegenstand einer zweiten Mittheilung bilden. Hier sei nur des Benzols und des Acetons beispielsweise gedacht. Ersteres wird, wie ich jüngst gefunden, in ein Jodsubstitutionsprodukt verwandelt, welches in kleinen Nädelchen krystallisirt, die am Wasserbade bereits schmelzen. Eine Jodbestimmung ergab Zahlen, die es als dreifach Jodbenzol $C_6H_3J_3$ erklären. Ebenso scheint aus dieser Reaction beim Aceton ein Jodsubstitutionsprodukt zu resultiren, welches sich durch seinen unerträglichen, die Augen und Nasenschleimhäute reizenden Geruch charakterisirt.

Ich stellte mir zunächst die Aufgabe, die Einwirkung von Jod auf Hg O bei Gegenwart von Alkohol, Benzin, CCl_4 und H_2O näher zu studiren. Erwärmt man Jod in Gegenwart von absolutem Alkohol mit überschüssigem Hg O in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden, so verschwindet ersteres bei anhaltendem Kochen. Der in Alkohol suspendirte Rückstand besteht aus HgJ_2, Hg O und einer Jodsauerstoffverbindung des Quecksilbers. Zu ihrer Darstellung wurde zuerst das Hg O durch Kochen mit verdünnter Essigsäure aufgelöst, wobei auch theilweise das HgJ_2 in Lösung übergeht. Der

[1]) Annal. d. Chem. 174, 99.
[2]) Annal. d. Chem. 174, 379.

Digitized by Google

am Filter zurückbleibende, rothe Niederschlag enthält Jodquecksilber und ein weisses Pulver, welch letzteres in absolutem Alkohol unlöslich ist, während ersteres sich bekanntlich löst. Diese Jod-Sauerstoffverbindung des Quecksilbers stellt ein weisses, amorphes, in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer lösliches, geruchloses Pulver dar, welches mit H_2S unter S-Abscheidung in HgS_2 verwandelt wird. Mit SO_2 tritt Reduction ein zu HgJ_2, mit Salzsäuregas Chlorentwicklung. Die Analyse dieser Verbindung wurde bis jetzt noch nicht gemacht, wohl aber die des entsprechenden Silbersalzes. Durch Umsetzung mit einer Jodkaliumlösung wurde zunächst das Kaliumsalz dargestellt. Dies wurde durch Digeriren mit heissem Alkohol von dem beigemengten HgJ_2JK vollkommen getrennt.

Das Kaliumsalz, ein weisses Pulver, wurde in H_2O gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Es entsteht ein weisser, in NO_3H schwer löslicher Niederschlag, der mit SO_2, ClH, NH_4S versetzt, alle charakteristischen Merkmale und die Zusammensetzung des Silberjodats zeigte.

0.2833 Subst. bei 115° C. getrocknet, gaben 0.2360 Jodsilber.

Gefunden.	Berechnet.
JAg 83.30	83.03.

Es ist nun der Rückschluss gestattet, dass, wenn die Kaliumverbindung durch Wärme nicht weiter zersetzt worden, ursprünglich ein jodsaueres Quecksilbersalz vorlag. Ob dies ein saueres Salz ist, wie Koene[1]) meint, wird sich später erst zeigen.

Von gleicher Beschaffenheit ist der Rückstand, wenn man dem Alkohol heisses Wasser[2]), Benzin, Aceton, CCl_4 substituirt. Immer erhält man sehr ansehnliche Mengen dieser Jod-Sauerstoffverbindung des Quecksilbers. Niemals konnte Auftreten von O beobachtet werden. Die Reaction zwischen Jod und HgO lässt sich erklären:

$$6\,HgO + 12\,J = 5\,HgJ_2 + J_2HgO_6.$$

Es geht hier die Bildung jodsaurer Salze unter den Umständen vor sich, welche bei den Versuchen von Hlasiwetz und Weselsky maassgebend waren. Trotzdem haben beide Forscher dieselbe nicht beobachtet — und mit Recht; ein mit J, HgO und Phenol in alkoholischer Lösung angestellter Versuch ergab einen aus HgO und HgJ_2 ausschliesslich bestehenden Rückstand, frei von jodsaurem Salz.

Das jodsaure Salz musste also, da es unzweifelhaft entstanden, durch weitere Einwirkung des Jods zersetzt worden sein.

Bei Annahme dieser Folgerung mussten durch Einwirkung des Jods in alkoholischer Lösung auf das jodsaure Quecksilber, bei Gegenwart von Phenol, Jodsubstitutionsprodukte des letzteren entstehen. Der Versuch hat dies bestätigt. Reines jodsaures Queckeilbersalz,

[1]) Poggend. Ann. 66, 802.
[2]) Rammelsberg, Poggend. Ann. 48, 182.

Digitized by Google

erhalten nach der oben beschriebenen Methode, wird ausserordentlich schnell durch freies Jod bei Gegenwart von Phenol zersetzt. Jodquecksilber scheidet sich sofort ab. Die Beschreibung der hierbei gebildeten Jodsubstitutionsprodukte, sowie die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode, sei einer weiteren Mittheilung vorbehalten.

Ganz verschieden von diesen Reactionen verhält sich das Jod zu Hg O bei Gegenwart von kaltem Wasser. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd wurde mit kaltem Wasser bedeckt, hierauf Jod zugegeben und solange geschüttelt, bis dieses verschwunden war, was längere Zeit in Anspruch nimmt. Nun wurde rasch filtrirt, und die Lösung, welche ein Quecksilbersalz einer von der Jodsäure verschiedenen Säure enthält, näher untersucht. Letztere hat die Fähigkeit, aus Jodkalium Jod auszuscheiden, und zwar bei Abwesenheit jeder Säure, ebenso bei Siedehitze die Indigotinktur zu bleichen.

Mit SO_2 tritt selbst beim Erhitzen keine Veränderung ein. Silbernitrat fällt ein weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Silbersalz. Dieses scheidet ebenfalls aus Jodkalium Jod aus, nebenbei wird Jodsilber gebildet.

Mit Chlorcalcium in der Kälte keine Fällung, erst in der Wärme; dagegen mit Barytwasser weisser, körniger, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Mit Cl H tritt beim Erwärmen Chlorentwicklung auf.

Mit Schwefelammon, Ausscheidung von Schwefel, bei weiterem Einengen Abscheidung von Hg S.

Die Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure wie ihrer Salze, sowie ihr Verhalten gegen andere organische Verbindungen, seien hier ebenfalls einer weiteren Mittheilung vorbehalten.

Wien, den 27. December 1874.

---

508. N. Sokoloff und P. Latschinoff: Ueber die Zersetzbarkeit des freien Diacetonamins.

(Eingegangen am 30. December.)

Wenn wir in unserer Notiz (diese Berichte, S. 1384) Hrn. W. Heintz etwas Anstössiges gesagt haben, so geschah dies ganz gegen unsere Absicht. Alle von uns zur Zeit gemachten Beobachtungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Aceton wollten wir in einer ausführlichen Abhandlung näher darlegen. Wir werden dasselbe in Betreff der Zersetzbarkeit des Diacetonamins schon jetzt thun, um die Gründe unserer nach der Meinung des Hrn. W. Heintz „starken Zumuthung", dass er Mesityloxyd für Diacetonamin gehalten hätte, deutlicher zu machen.

1. Versetzt man eine wässerige Lösung des reines Diacetonaminsalzes mit einer starken Basis, so bleibt die Mischung ganz klar,

Digitized by Google

fängt aber augenblicklich an stark nach Ammoniak und Mesityloxyd zu riechen. Wenn für die Zersetzung Kalkhydrat genommen wird, und die kalt filtrirte, ganz klare Lösung mit einer Säure neutralisirt wird, so erhält man eine Mischung von den Ammoniak- und Diacetonamin-Salzen. Die von uns analysirten neutralen Salze der letzten Basis waren eben auf diese Weise dargestellt. Wir haben also Recht zu sagen (diese Berichte, S. 1387): „bei Ausscheidung des freien Diacetonhydramins aus den wässerigen Lösungen seiner Salze durch Basen, zersetzt es sich augenblicklich, selbst in der Kälte, in Ammoniak und Mesityloxyd, obgleich dieser Zersetzung nicht die ganze Quantität desselben unterliegt."

2. Versetzt man eine concentrirte, wässerige Lösung eines Diacetonaminsalzes mit starker Natronlauge und erhitzt diese Mischung, so bleibt sie ganz klar bis circa 80°; bei dieser Temperatur aber trübt sie sich, wird ganz milchig, und bei weiterem Erhitzen geht der grösste Theil des Mesityloxyds mit den ersten Mengen Wasser über, natürlich zusammen mit Ammoniak. Neutralisirt man gleich das Destillat mit einer Säure, so bekommt man nach dem Abdampfen nichts als das Ammoniaksalz. Lässt man das Destillat ruhig stehen, so sieht man, dass die oben aufschwimmende ölige Schicht nach und nach in der unteren, wässerigen Flüssigkeit sich auflöst. Neutralisirt man jetzt die Flüssigkeit so erhält man eine Mischung der Ammoniak- und Diacetonaminsalze und deshalb sagten wir: „bei Destillation seiner wässerigen Lösungen aber zersetzt es (das Diacetonamin) sich vollständig. Es regenerirt sich jedoch sehr leicht bei Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Mesityloxyd, wovon wir uns durch directen Versuch überzeugt haben". (Diese Berichte S. 1387).

Vergleicht man mit diesen Thatsachen die Angaben des Hrn W. Heintz, dass sein Diacetonamin, „wenn auch nicht ganz ohne Zersetzung, destillirbar ist, und dessen Kochpunkt höher liegt, als der des Wassers. Es ist leichter als Wasser, mischt sich damit nicht in allen Verhältnissen u. s. w." (Monatsber. Berl. Akad. 1874 j. S. 237), so sieht man ganz klar, dass zu dieser Zeit Hr. W. Heintz noch nicht die Basis, sondern Mesityloxyd gehabt hat.

Mesityloxyd und Ammoniakgas verbinden sich auch in trocknem Zustande, was wir aus directem Versuche wissen. Wir haben aber diese Thatsache in unserer Notiz nicht angeführt, weil wir das Produkt der Einwirkung noch nicht analysirt hatten, als die erste Notiz des Hrn. W. Heintz uns zu Gesicht kam und wir ihn in seiner Untersuchung nicht weiter stören wollten.

Was die von uns vorgeschlagene Aenderung der von Hrn. W. Heintz gegebenen Namen der Basen betrifft, so sei bemerkt, dass 1) Hr. W. Heintz selbst später das Ungenügende seiner

Digitized by Google

ersten Nomenclatur anerkannt hat, indem er in der ausführlichen Abhandlung diese Namen abgeändert. Dies Ungenügende bemerkten natürlich auch wir und schlugen daher einige Aenderungen der Namen vor. Wir suchten das in einer für Hrn. W. Heintz am wenigsten unangenehmen Form zu machen, was ihm leider ganz entgangen ist.

2) Die von uns vorgeschlagene Bezeichnung der Hydramine findet bekanntlich schon Anwendung bei gewissen sauerstoffhaltigen Ammoniakderivaten des Glycols. Wir finden daher folgende Worte des Hrn. W. Heintz nicht passend: „Was hat es ferner für einen Sinn, für die aus zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Ammoniak entstehende Basis den Namen Diacetonhydramin zu wählen, während eine Dehydroverbindung dieser Basis gar nicht bekannt ist und zufolge der Zersetzbarkeit derselben schwerlich je daraus wird erhalten werden können". (Diese Ber., S. 1520.) Das Unpassende dieser Worte tritt noch deutlicher hervor, wenn man es mit dem vergleicht, was Hr. W. Heintz selbst in seiner ausführlichen Abhandlung über Dehydrodiacetonamin sagt: „Es ist mir wahrscheinlich, dass das zum Entwässern benutzte geschmolzene Kalihydrat schon in der Kälte auf die Basis (Diacetonamin) so einwirkt, dass sich aus derselben Wasser ausscheidet. Dann muss eine dem Dehydrotriacetonamin entsprechende Basis, das Dehydrodiacetonamin entstehen, welche ich bisher freilich noch nicht beobachtet habe".

Den 25. December 1874.

---

509. C. Böttinger: Beitrag zur Kenntniss des Zusammenhangs zwischen Bi- und Triderivaten des Benzols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institute zu Bonn.)

(Eingegangen am 23. Decbr.)

Durch hereingebrochene Ferien an der Fortsetzung einer von mir im hiesigen Institute begonnenen grösseren Untersuchung verhindert, sehe ich mich veranlasst, diese vorläufige Mittheilung in wenig abgerundeter Form der Gesellschaft schon jetzt vorzulegen.

Eine grosse Anzahl der in den letzten Jahren veröffentlichten chemischen Arbeiten handelt von der Stellungsfrage der Seitenketten aromatischer Verbindungen, namentlich erfreuten sich die Biderivate des Benzols eines eingehenden Studiums, so dass wir in den Stand gesetzt sind, theoretische Voraussagungen, mit grösserer Sicherheit wie ehedem, durch den Versuch zu realisiren. Ich glaubte nun auf Grund dieser gewonnenen, grösseren Stabilität berechtigt zu sein, das Studium der Ortsfrage der Triderivate in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen und durch Herstellung neuer Uebergänge zwischen Bi- und

Digitized by Google

Triderivaten manche Frage noch sicherer zu beantworten, als dies bislang geschehen konnte.

Zum Ausgangspunkte meiner Untersuchung wählte ich die Sulfosäuren, welche sich von den verschiedenen Brombenzoësäuren herleiten (einstweilen Meta- und Para-Säure) und folgende Reactionen.

Behandeln mit Natriumamalgam. Durch Elimination des Broms gelangt man zu verschiedenen Sulfobenzoësäuren, von welchen eine genau, die beiden anderen nur unvollkommen bekannt sind.

Schmelzen mit Kalihydrat. Diese Reaction scheint zu Ortsbestimmungen zulässig zu sein, da neben meist übereinstimmenden Resultaten die Ausbeuten zufriedenstellende sind. Von den 6 theoretisch möglichen oder 4 bekannten Modificationen erhielt man eine oder die andere.

Schmelzen mit ameisensaurem Natron. Wenn die Zulässigkeit der Platzangaben von der Ausbeute der Reaction abhängig gemacht wird, so scheint dieses Verfahren verwerflich.

Sulfometabrombenzoësäure. Zur Darstellung der Peligot'schen Brombenzoësäure (1:3) diente das von Angerstein und Friedburg modificirte Reinecke'sche Verfahren, Erhitzen von Brom mit Benzoësäure und Wasser auf 200°. Angerstein und Friedburg stellten die Säure zuerst in reinem Zustande dar; sie überzeugten sich durch eingehendes Studium von der Abwesenheit gleichzeitig auftretender Isomeren [1]).

Röters van Lennep [2]) hat bereits die Sulfosäure dargestellt. Sie entsteht beim Einleiten von SO_3 in mit etwas rauchender Schwefelsäure befeuchtete Brombenzoësäure und mehrtägiges Erhitzen des verflüssigten Produktes auf ca. 180°, jedoch immer nur zu einem gewissen Theil. Der genannte Autor hat nachgewiesen, dass seine Säure ein einheitliches Individuum ist, hat Salze dargestellt und einige anderweitige Reactionen ausgeführt. Ich kann seine Angaben bestätigen,

---

[1]) Auch ich habe das erhaltene Produkt einer genaueren Untersuchung gewürdigt und möchte Folgendes anführen. Das metabrombenzoësaure Baryum ist in Wasser ungemein schwer, in gewöhnlichem, namentlich heissem Alkohol leichter löslich. Die Säure ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist ungeeignet, sie aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, oder die wässrige Lösung ihrer Salze dem Sonnenlichte auszusetzen. In letzterem Falle röthen sich farblose Flüssigkeiten. Die Lösung des orthobrombenzoësauren Baryum's kann nach Zincke's Beobachtung zum Syrup verdunstet werden, ohne dass Abscheidung erfolgt, dagegen gewinnt man das Salz leicht in Nadeln krystallisirt beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung. Die Orthosäure ist in heissem Wasser viel leichter löslich wie die Metasäure und wird in langen, schönen Nadeln gewonnen. In der That brachte mich die Benutzung dieser Momente in den Besitz einer kleinen Menge Säure, welche ich unzweifelhaft als Orthosäure anspreche, obgleich es mir nicht gelang, von der sichtlich noch etwas verunreinigten Substanz den richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen. Ich fand 149—151°. Die Menge dieser Säure, welche neben 200 Gramm Metasäure gebildet wurde, betrug 0.1 Gr.

[2]) Zeitschrift für Chemie 1871.

Digitized by Google

behalte mir jedoch die Darstellung einiger Salze und Aether vor. Beim Behandeln dieser Säure mit Natriumamalgam gelingt es leicht ihr Brom zu entziehen und eine Sulfobenzoësäure zu erhalten. Das Natriumsalz derselben lässt sich dadurch isoliren, dass man in die alkalische Flüssigkeit Kohlensäure bis zur Sättigung einleitet, zur Trockne bringt und den Rückstand mit siedendem, gewöhnlichen Alkohol auszieht. Bromnatrium und kohlensaures Natron bleiben grösstentheils zurück.

Um zu entscheiden, welche von den 3 möglichen Modificationen der Sulfobenzoësäuren vorlag, glaubte ich durch ein vergleichendes Studium, Ueberführung in die Oxysäuren, am ehesten zum Ziele zu gelangen. Von Sulfobrombenzoësäuren, worin COOH und Br sich in der Stellung 1 : 3 befinden, sind theoretisch 4 Modificationen möglich, sie führen zu allen 3 Sulfobenzoësäuren. Die Metasulfobenzoësäure ist schon lange Zeit bekannt, die Ortho- und Parasäure dagegen nur oberflächlich durch einen vorläufigen Versuch von Ira Remsen[1]), welcher beide durch Oxydation von o- und p-Toluolsulfosäure mit saurem chromsauren Kali und H_2SO_4 erhalten hatte. Da die von Remsen versprochenen weiteren Mittheilungen bis heute nicht erfolgt sind, fühlte ich mich veranlasst seine Versuche aufzunehmen. Ich glaubte zur Oxydation verdünnte Salpetersäure verwenden zu können, muss jedoch gestehen, dass der Erfolg nicht der erwartete war. Bei sichtbarer lebhafter Einwirkung bildeten sich merkwürdiger Weise eine solche Menge Nitroderivate, dass mir die Isolirung der Sulfobenzoësäure einstweilen nicht gelang. (Diese Nitrokörper, welche prächtig krystallisirte Kali- und Baryum-Salze liefern, sind die von Märcker[2]), Church[3]), Otto, Jaworsky[4]) Beck[5]) und A. Wolkoes[6]) beschriebenen Nitrotoluolsulfosäuren). Ein vorläufiger Versuch eine kleine Menge übriggebliebenes p-toluolsulfos. Kali mit Chromsäure, bei Zufügung der zur Bindung des Kali nothwendigen Menge H_2SO_4, zu oxydiren, verlief augenscheinlich gut. Zur Weiterführung bedarf es jedoch der Neudarstellung der Kalisalze der beiden Toluolsulfosäuren. Die hier beregten Schwierigkeiten scheinen Remsen veranlasst zu haben, von der Fortsetzung seiner Versuche abzusehen. —

Nach einigem Studium lieferte das Schmelzen mit Kalihydrat günstige Ausbeute. Man erhält eine Dioxybenzoësäure, über deren Merkmale ich mich in einer späteren Mittheilung eingehender verbreiten werde.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871.
[2]) Annalen Bd. 136, 88.
[3]) Jahrb. 1855, 684.
[4]) Zeitschr. 1865.
[5]) Desgl. 1869.
[6]) Desgl. 1871.

Digitized by Google

Durchgeführt habe ich den Schmelzversuch mit ameisensaurem Natron. Hierbei scheint es mir, um einigermaassen Ausbeute zu erzielen, besonders darauf anzukommen, dass man mit kleinen Mengen operirt und die Temperatur sehr allmälig bis zu beginnender Bräunung des Produktes steigert. Nach dem Ansäuern der Schmelze mit Schwefelsäure, Ausschütteln der schwachbraun gefärbten Lösung mit Aether, Verdunsten desselben, erhielt ich bei 5 Operationen constant eine kleine Menge einer in kaltem Wasser schwer löslichen Säure. Um eine geringe schleimige Verunreinigung zu entfernen, kochte ich die wässrige Lösung mit Thierkohle und filtrirte. Das Filtrat schied beim Erkalten ein weisses Pulver aus, welches ohne Kohle abzuscheiden sublimirt werden konnte und über 300° schmolz. Die mit Ammoniak erzielte neutrale Lösung der Säure giebt mit $BaCl^2$ einen in kaltem Wasser fast ganz, in heissem ungemein schwer löslichen Niederschlag. Beim Versetzen der heissen, wässrigen Säurelösung mit $BaCl^2$ entsteht beim Erkalten eine nadelförmige Krystallisation des sauren Salzes. Alle diese Eigenschaften charakterisiren die Substanz als Trimesinsäure. Legt man diesem Resultate einigen Werth bei, was allerdings wegen der ungemein kleinen Ausbeute problematisch sein dürfte, so kann man den Seitenketten in der angewandten Sulfobrombenzoësäure die Stellung 1 : 3 : 5 zuertheilen. Demnach müsste das oben erwähnte sulfobenzoësaure Natron das Salz der lang bekannten Metasäure sein, wie sich leicht ergründen lassen wird. Trifft dies zu, so gewinnt die Schmelzreaction mit ameisensaurem Natron an Verwendbarkeit zu theoretischen Voraussagungen.

Sulfoparabrombenzoësäure. Eine derartige Säure ist von G. Weiss[1]) bereits durch Oxydation von Sulfobromtoluol in kleiner Menge erhalten worden. Er beschreibt sie als ein an der Luft zerfliessliches, krystallinisches Magma, ihr Baryumsalz als in Wasser ungemein leicht lösliche Blättchen, und giebt den Seitenketten aus Gründen, welche ich hier nicht auseinander setze, die Stellung 1 : 2 : 4. Solcher Säuren können im Allgemeinen nur noch eine entstehen, nämlich 1 : 3 : 4.

Die von mir verwendete Parabrombenzoësäure verdanke ich der Güte des Hrn. Zincke. Hr. Koch im hiesigen Laboratorium stellte mir neuerdings eine beträchtliche Menge dieser Säure zur Verfügung. Ich spreche den genannten Herren meinen besten Dank aus.

Die Einführung der Sulfogruppe in die Parabrombenzoësäure vollzieht sich viel leichter und vollständiger als dies bei der Metasäure der Fall ist. Eintägiges Erwärmen der mit SO_3 verflüssigten Substanz auf 160° führt sie völlig in das erwartete Produkt über. Die Sulfosäure wurde in das Baryumsalz übergeführt. Dasselbe erwies sich als ein Gemenge eines in Wasser sehr schwer und eines darin unge-

[1]) Annalen Bd. 169, 28.

Digitized by Google

mein leicht löslichen Salzes. Es waren demnach 2 Modificationen Sulfosäure entstanden, und ist das zuletzt erwähnte Salz jedenfalls mit dem von G. Weiss erhaltenen identisch. Dass dieser Autor bezüglich seiner Annahme der Stellung der Seitenketten in seiner Säure Recht haben kann, ergiebt sich schon daraus, wenn man den gegenseitigen Einfluss der in den Kern eingetretenen Reste und deren Wirkung auf das Gesammtverhalten der Substanz in Betracht zieht. Die das lösliche Baryumsalz liefernde Säure ist Hauptprodukt und verdient, da sie noch ganz unbekannt ist, ein eingehenderes Studium. Das neutrale Baryumsalz krystallisirt in durchsichtigen, grossen, in heissem Wasser leichter wie in kaltem löslichen, harten Aggregaten, deren Form sich vielleicht an ausgebildeten Individuen wird bestimmen lassen. Es hält 3 Moleküle Wasser, deren letzter Antheil erst bei 220° entweicht. Das saure Salz ist ebenfalls schwer löslich, es schiesst beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten heissen Lösung des neutralen Salzes in harten Nadeln an. Die Analyse des bei 200° getrockneten Salzes ergab einen Gehalt von 2 Molekülen Wasser. Das Kupfersalz wurde durch Wechselzersetzung aus dem Baryumsalz gewonnen, es ist im Wasser ungemein leicht löslich und wird in prächtigen, langen, breiten, blauen Nadeln, welche 3 Moleküle Wasser einschliessen, gewonnen. Der Wassergehalt wurde aus dem Gewichtsverlust, den das Salz bei 130° erfuhr, bestimmt, da es bei 150° geringe Zersetzung gezeigt hatte. Um die Wasserbestimmungen zu controlliren, wurden die lufttrockenen Salze gleichfalls analysirt. Die freie Säure, aus dem Baryumsalz dargestellt, wird nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und im Exsiccator bis zu geeigneter Concentration, in langen, dicken, durchsichtigen Prismen erhalten. Andere Salze dieser und auch der Weiss'schen Säure, sowie Aether, habe ich einstweilen wegen Mangel an Zeit nicht dargestellt, werde aber nicht ermangeln dies in aller Kürze nachzuholen. Desgleichen konnte ich mit beiden Säuren die oben erwähnten Reactionen noch nicht durchführen, hoffe aber auch hierüber in Bälde weitere Mittheilungen machen zu können.

---

510. O. Wallach und A. Boehringer: Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. December.)

Nachdem der Eine von uns nachgewiesen hatte [1]), dass bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf Diäthyloxamid eine starke,

[1]) O. Wallach, diese Ber. VII, 826.

Digitized by Google

wohl charakterisirte Base von der Formel $C_6 H_9 Cl N_2$ entsteht, bot der Versuch, die Homologen dieser bemerkenswerthen Verbindung darzustellen, grosses Interesse.

Von zwei verschiedenen Richtungen aus konnte zu Erreichung dieses Zieles zunächst der experimentelle Weg eingeschlagen werden. Man kann einerseits in der Reihe der Oxalsäure bleiben und nur die mit dieser in Verbindung getretenen Basen variiren, man kann andererseits auch an Stelle der Oxalsäure mit anderen homologen Säuren die entsprechenden Versuche ausführen.

Wir haben zunächst den ersten Weg gewählt und das Dimethyloxamid der Reaction mit fünffach Chlorphosphor unterworfen.

Wir stellten uns anfangs Dimethyloxamid und Diäthyloxamid durch Einleiten von gasförmigem Methylamin, respective Aethylamin, in trocknen Oxaläther dar. Bei dieser Art der Operation lässt indess die Ausbeute stets sehr zu wünschen übrig. Ein sehr gutes Resultat wird aber erreicht, wenn man starke wässrige Lösungen der Basen direct mit der äquivalenten Menge Oxaläther vermischt. Es findet dabei heftige Erwärmung der Masse statt und nach dem Erkalten erstarrt letztere vollständig zu einem dicken, aus den entsprechenden Oxamiden bestehenden Brei von feinen Nadeln, welche durch einmaliges Umkrystallisren rein erhalten werden.

So dargestelltes Dimethyloxamid besteht aus schönen, blendend weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und schon bei der Temperatur des Wasserbades sublimiren. Uebrigens hat Wurtz [1]) diesen Körper schon unter Händen gehabt und kurz beschrieben.

Chloroxalmethylin. $C_4 H_5 Cl N_2$.

Fünffach Chlorphosphor wirkt in der Kälte langsam, schneller beim Erwärmen, auf Dimethyloxamid ein, während der Reaction entweicht viel Salzsäure und der Vorgang gestaltet sich ganz wie es beim Diäthyloxamid beschrieben worden ist. Hat man das gebildete Phosphoroxychlorid entfernt, so hinterbleibt auch hier das salzsaure Salz einer Base, die durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden kann. Aus der so entstehenden alkalischen Flüssigkeit die neue Verbindung abzusondern hielt, aus verschiedenen Gründen, anfangs sehr schwer, es ist uns indess jetzt gelungen ein — anderen Orts zu veröffentlichendes — Verfahren ausfindig zu machen, welches gestattet, die Base leicht sehr rein zu gewinnen und die Ausbeute zu einer äusserst befriedigenden zu gestalten.

Die neue Base nennen wir, nach Massgabe der früher aufge-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVI, 317.

Digitized by Google

stellten Nomenclatur [1]) Monochloroxalmethylin. Sie entsteht gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO.NH.CH_3 \\ | \\ CO.NH.CH_3 \end{matrix} + 2\,PCl_5 = C_4H_5ClN_2 + 2\,PCl_3O + 3\,HCl.$$

Bei unverkennbarer Aehnlichkeit, welche das Chloroxalmethylin mit dem früher beschriebenen Aethylin zeigt, hat es doch in den physikalischen Eigenschaften bemerkenswerthe Unterschiede aufzuweisen.

Das Chloroxalmethylin ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit, siedet constant bei 204—205°, hat einen widerlich süsslichen, dabei aber dem Oxaläthylin ähnlichen Geruch und unterscheidet sich von jener Base namentlich dadurch, dass es in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist.

Das salzsaure Salz bildet sehr lösliche Krystalle.

Der mit Silbernitrat und wässriger Base entstehende Niederschlag der Silberdoppelverbindung krystallisirt aus Alkohol in schönen Tafeln. Es können mehrere, verschiedene Silbersalze erhalten werden.

Die Jodmethylverbindung $C_4H_5ClN_2.CH_3J$ besteht aus weissen, lichtbeständigen Nadeln. Sie ist sehr löslich in Wasser und KOH (viel löslicher als das Chloroxaläthylin-Jodmethyl), schwerer löslich in Alkohol, aus dem sie am besten umkrystallisirt wird. Jod wird, in alkoholischer Lösung mit der Jodmethylverbindung vermischt, aufgenommen und erzeugt ein in prachtvoll tiefrothen Nadeln krystallisirendes Polyjodid. Ebenso addirt sich Brom: es entstehen schön gelbe Blätter.

Das sonstige Verhalten des freien Chloroxalmethylin und seiner wässrigen Lösung gegen Reagentien ist dem des Chloroxaläthylin so ähnlich (vergl. diese Ber. VII, S. 329), dass wir hier nicht näher auf dasselbe eingehen wollen.

Schon nach den bis jetzt mitgetheilten Versuchen kann es nun als bewiesen gelten, dass Basen von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-3}ClN_2$ sich in der Oxalsäurereihe beliebig darstellen lassen.

Ueber die Ausdehnung, welche der Reaction nach anderen Richtungen gegeben werden kann, soll demnächst Mittheilung gemacht werden.

---

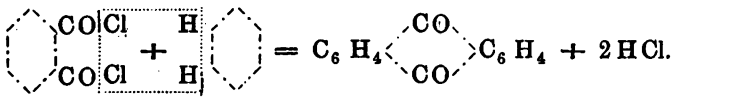
[1]) Diese Ber. VII, 327.

Digitized by Google

511. J. Piccard: Directe Synthese des Anthrachinons.

(Eingegangen am 31. December 1874.)

Die in Alizarinfabriken beobachtete und mit dem Auftreten grosser Mengen Phtalsäure verbundene eigenthümliche Zersetzung des Anthrachinons (Weith und Bindschedler diese Berichte VII, S. 1106) hat mich veranlasst den umgekehrten Vorgang nach einer Methode zu versuchen, welche in letzter Zeit zur Synthese einiger Kohlenwasserstoffe und einfacher Ketone geführt hat: nämlich nach Zincke (diese Berichte IV. 298) durch Entziehung von Salzsäure aus einem Chlorid und einem Kohlenwasserstoff, hier also aus Phtalchlorid und Benzol nach folgender Gleichung:



Der Versuch hat dieser Erwartung entsprochen.

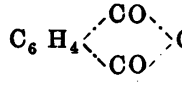
Eine schon ziemlich reine Phtalsäure, welche ich der Güte der Herren Bindschedler und Busch in Basel verdanke, wurde noch drei Mal aus Wasser umkrystallisirt, dann in Anhydrid verwandelt, und dieses wiederum aus Benzol umkrystallisirt. Die so gereinigte Substanz wurde mit dem vierfachen Gewicht Phosphorchlorid in Phtalchlorid umgewandelt, und letzteres, nach einer Rectification bei 270°, mit Benzol und Zinkstaub in einer zugeschmolzenen Glasröhre 12 Stunden bei 220° erhitzt. Nach dem Auskochen mit Alkohol und mit Natronlauge, wobei nicht unbeträchtliche Mengen von braunen Substanzen in Lösung gehen, gab der Rückstand bei der Sublimation die bekannten, gelben Nadeln von Anthrachinon.

Die Ausbeute ist zwar gering, so dass es noch fraglich ist, ob die angegebene Formel wirklich den Hauptvorgang ausdrückt, aber nichts desto weniger war die Identificirung eines so charakteristischen und widerstandsfähigen Körpers an zwei Präparaten aus verschiedenem Material vollkommen unzweifelhaft. Das Sublimat wurde nämlich nach den ausgezeichneten von Luck (Zeitschr. f. anal. Chem. XIII, 251) angegebenen und jetzt überall eingeführten Methode zur quantitativen Bestimmung des Anthrachinons in Eisessig mit viel überschüssiger Chromsäure drei volle Stunden gekocht. Die Flüssigkeit färbte sich kaum grünlich und beim Erkalten schied sich das Chinon in schönen, langen, verfilzten, beinahe farblosen Nadeln wieder aus. Eine Probe davon mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, gab mit Kali eine dunkelviolette Schmelze, aus welcher Alizarin in Substanz isolirt wurde.

Diese neue Synthese bildet somit das Gegenstück der von Weith und Bindschedler beobachteten und richtig interpretirten Zer-

Digitized by Google

setzung des Anthrachinons in Phtalsäure einerseits und ein zweites Spaltungsprodukt, vermuthlich $C_6H_4(OH)_2$, andererseits. Dieses Letztere wird sich bei der von ihnen angekündigten Analyse der Mutterlaugen wahrscheinlich als Brenzcatechin, Hydrochinon oder Resorcin herausstellen, je nachdem die Formel



welche auf der Phtalsäureseite wahrscheinlich die Orthostellung besitzt, auf der anderen Benzolseite symmetrisch ist oder nicht. Auf synthetischen Wegen liesse sich dies vielleicht entscheiden durch Einwirkung von molekularem Silber auf ein Gemenge von Phtalchlorid und eins der drei Bibrombenzole.

Basel, Universitäts-Laboratorium, den 17. December 1874,

---

512. J. E. Siebel (in Chicago): **Zum Kapitel „Sodafabrikation".**

(Eingegangen am 2. Januar 1875.)

Wenn sich auch die folgenden Vorschläge zur Darstellung von Soda im Grossen bei dem gegenwärtigen Zustande der chemischen Technik vielleicht wenig eignen, so dürften doch einige von den anzuführenden Reactionen zu gewissen Zwecken, wobei Soda gewissermaassen als Nebenprodukt zu gewinnen wäre, verwendbar sein.

Wird neutrales phosphorsaures Natron, bezüglich paraphosphorsaures Natron mit salpetersaurem Natron bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen, so bildet sich unter Entwicklung von Salpetersäure basisch phosphorsaures Natron.

Wird metaphosphorsaures Natron mit salpetersaurem Natron zusammengeschmolzen, so bildet sich ebenfalls basisch phosphorsaures Natron unter Entwicklung von Salpetersäure.

Wird basisch phosporsaures Natron mit Kohlensäure behandelt, so bildet sich kohlensaures Natron und neutrales phosphorsaures Natron.

Wird neutrales phosphorsaures Natron mit einfach kohlensaurem Ammoniak behandelt, so bildet sich phosphorsaurer Natronammoniak und kohlensaures Natron. Bei dieser Reaction ist zu bemerken, dass man mit concentrirter Lösung arbeiten muss, damit sich das phosphorsaure Natronammoniak krystallinisch abscheide und das kohlensaure Natron in Lösung verbleibe.

Wollte man, wie ein hiesiger Chemiker bei Wiederholung des Versuchs es machte, das phosphorsaure Natron in wässriger Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzen und Kohlensäure durchleiten, so würde man ebenfalls kein Resultat erhalten, indem sich in diesem Falle neben dem phosphorsauren Natronammoniak doppelt kohlensaures

Digitized by Google

Natron bilden würde, welche beide sich krystallinisch ausscheiden würden und beim nachherigen Versuche, sie durch Umkrystallisiren unter Mithülfe von heissem Wasser zu trennen, sich gegenseitig wieder rückzersetzen würden. Man schmilzt zweckmässig das phosphorsaure Natron in seinem Krystallwasser bei ungefähr 40° C. und fügt eine etwas erwärmte äquivalente Menge concentrirter, kohlensaurer Ammoniaklösung hinzu, welche etwas Ammoniak im Ueberschuss enthalten sollte. Beim Erkalten scheidet sich das phosphorsaure Natronammoniak krystallinisch aus und kann von dem in Lösung befindlichen kohlensauren Natron abgepresst werden.

Wird phosphorsaures Natronammoniak erhitzt, so wird bekanntlich das Natronammoniak verflüchtigt, während metaphosphorsaures Natron zurückbleibt.

Um diese Reactionen zu verwerthen, wird man folgendermaassen verfahren. Man schmilzt in einem passenden, retortenähnlichen Gefässe oder Ofen metaphosphorsaures Natron (bezüglich rohe Phosphorsäure beim Beginn der Operation) mit soviel Natronsalpeter zusammen, als zur Bildung von basischem Salz nothwendig ist; die dabei sich entwickelnde Salpetersäure, wird auf übliche Weise condensirt. Die so erhaltene Schmelze wird mit wenig heissem Wasser behandelt und Kohlensäure bei atmosphärischem oder höherem Druck eingeleitet, wobei sich kohlensaures Natron und phosphorsaures Natron bilden. Diese Lösung wird eingedampft, so dass sie bei 40° concentrirt ist ohne phosphorsaures Natron abzuscheiden. Alsdann wird die nöthige Menge concentrirter, kohlensaurer Ammoniaklösung zugefügt und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst, und die Lösung enthält dann ungefähr $\frac{2}{3}$ der in dem basisch phosphorsauren Natron enthaltenen Menge Natron entsprechenden Menge kohlensauren Natrons mit etwas Phosphorsalz verunreinigt.

Um das Letztere nicht zu verlieren, und auch um das kohlensaure Natron zu reinigen, leitet man Kohlensäure durch die Lösung, wobei sich doppelt kohlensaures Natron ausscheidet, während die Mutterlauge, welche etwas Phosphorsalz und kohlensaures Natron enthält, bei der Auflösung der nächsten Parthie basisch phosphorsaurer Natronschmelze nutzbar gemacht werden kann. Das abgepresste Phosphorsalz wird erhitzt, das freiwerdende Ammoniak wieder auf kohlensaures Ammoniak verarbeitet und das metaphosphorsaure Natron wieder mit einer neuen Parthie Natronsalpeter zusammengeschmolzen.

Die Hauptschwierigkeit, die sich der praktischen Ausführung dieses Processes entgenstellt, dürfte wohl der zur Zeit bestehende Mangel eines passenden Materials sein, woraus sich Gefässe herstellen liessen, welche der Einwirkung der Phosphorsäure und der Alkalien in der Glühhitze widerstehen können. Graphitgefässe oder mit Graphit ausgekleidete Retorten oder Flammöfen dürften unter beste-

Digitized by Google

henden Verhältnissen das zweckmässigste sein. Auch würde in der heissen Jahreszeit die Krystallisation einige Schwierigkeiten bereiten.

Noch grösser werden die technischen Schwierigkeiten, wenn man statt Natronsalpeter Kochsalz anwenden will. Auch dieses wird von Phosphorsäure, bezüglich meta- und paraphosphorsaurem Natron, unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, allein es bedarf hierzu sowohl einer höheren Temperatur als auch der Mitwirkung von überhitztem Dampfe, um den zur Zersetzung nöthigen Sauerstoff und Wasserstoff zu liefern, und dürfte dieser Process bei den sich hierbei bietenden Schwierigkeiten, in seiner Anwendung auf Kochsalz, vorläufig wenig Aussichten haben. Wo lokale Umstände die Darstellung von Salpetersäure verlangen und wo schwefelsaures Natron keinen Werth hat, möchte der Process hingegen lohnend sein. Die Borsäure, sowie deren saure, neutrale, alkalische Salze verhalten sich, wie ich gefunden habe, gegenüber den salpetersauren und salzsauren Alkalien, sowie gegenüber der Kohlensäure und dem kohlensauren Ammoniak der Phosphorsäure analog, indessen treten hier dieselben technischen Schwierigkeiten auf.

Correspondenzen.

513. A. Henninger, aus Paris, 16. December 1874.

Akademie, Sitzung vom 23. November.

Hr. A. Müntz hat seine Untersuchungen über die in den Schwämmen vorkommenden Zuckerarten auf die niederen Pilze (Bierhefe, *Penicillium glaucum*, *Mucor mucedo*, *Aethalium septicum)* ausgedehnt. In der Bierhefe hat er weder Mannit noch Trehalose auffinden können. Das *Penicillium glaucum* enthält Mannit, der *Mucor mucedo* dagegen Trehalose und keinen Mannit. Im *Aethalium septicum* würde ebenfalls Trehalose aufgefunden.

Akademie, Sitzung vom 30. November.

Hr. G. Salet hat die Vertheilung der Bänder des primären Spectrum des Schwefels bestimmt. Beim ersten Anblicke des Spectrums bemerkt man durchaus keine Regelmässigkeit; die Bänder lassen sich jedoch in mehrere Gruppen eintheilen, welche in einander eingreifen, so dass die Streifen der einen Gruppe theilweise zwischen den Streifen einer oder mehrerer anderer Gruppen liegen. In jeder einzelnen Gruppe stehen die Streifen ungefähr gleich weit von einander ab, aber ihre mittlere Entfernung in den verschiedenen Gruppen ist verschieden und nimmt allmählich von dem weniger brechbaren nach dem brechbareren Ende des Spectrums zu.

Digitized by Google

Thalèn hat für das Absorptionsspectrum des Joddampfes ein ähnliches Gesetz aufgefunden; das primäre Schwefelspectrum gleicht folglich auch in dieser, wie in mancher anderen Beziehung den Absorptionsspectren.

In Fortsetzung seiner Versuche über die Zersetzung einiger Salze durch Wasser bespricht Hr. A. Ditte das Verhalten eines Doppelsalzes von Kalium- und Calciumsulfat durch Wasser. Man erhält dieses Doppelsalz, welches der Formel

$$2\,CaSO^4 + K^2SO^4 + 3\,H^2O$$

entsprechend zusammengesetzt ist, wenn man gepulvertes Calciumsulfat einfach in eine concentrirte Kaliumsulfatlösung bringt. Dasselbe bildet glänzende Krystallnadeln, welche bei Berührung mit Wasser ihren Glanz verlieren und Kaliumsulfat abgeben. Diese Zersetzung geht so lange fort, bis die Flüssigkeit 25 Gramm Kaliumsulfat per Liter bei 15° enthält. So lange diese Grenze nicht erreicht ist, zersetzt die Flüssigkeit noch das Doppelsalz; bringt man umgekehrt Calciumsulfat in eine Lösung, welche mehr als 25 Grm. K^2SO^4 per Liter enthält, so wird es theilweise in Doppelsalz verwandelt, welches sich als kaum lösliche Verbindung ausscheidet, und dies zwar so lange, bis der Gehalt an K^2SO^4 wieder auf 25 Grm. per Liter gesunken ist. Der Ueberschuss des Calciumsulfats kann, der geringen Löslichkeit dieses Salzes wegen, nur wenig Einfluss auf das Phänomen haben.

Lässt man auf Calciumsulfat einen Ueberschuss reiner, concentrirten Kaliumsulfatlösung einwirken und verdünnt nachher allmählich mit Wasser, so findet man, dass der Gehalt der Lösung an letzterem Salz zuerst abnimmt, dann bei weiterer Verdünnung während einiger Zeit den constanten Werth 25 Grm. per Liter erreicht und zuletzt wieder und zwar anhaltend abnimmt.

Der Grenzwerth von 25 Grm. gilt für 15°; er nimmt mit der Temperatur zu.

Fremde Salze, welche weder auf $CaSO^4$ noch auf K^2SO^4 chemisch einwirken, sind ohne Einfluss auf die Zersetzung des Doppelsalzes durch Wasser, vorausgesetzt natürlich, dass die Lösungen der fremden Salze vorher mit Calciumsulfat, welches in manchen eine viel bedeutendere Löslichkeit besitzt, gesättigt waren.

Hr. Ditte hat ferner beobachtet, dass das Kaliumsulfat die Löslichkeit des schwefelsauren Calciums in Wasser bedeutend vermindert.

Hr. L. Henry entwickelt zuerst in einer interessanten Abhandlung über das Additionsprodukt von Propylen und unterchloriger Säure, deren erster Theil der Akademie schon in der vorigen Sitzung vorgelegt worden, weitläufig die theoretischen Gründe, welche ihn dahin geführt, dem Propylenmonochlorhydrin von Markownikoff eine andere Constitution als jener Chemiker zu geben und es als

Digitized by Google

$$\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^3 \end{array} \quad \text{und nicht als} \quad \begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

zu betrachten. Er berichtet sodann über die Oxydation dieses Chlorhydrins durch Salpetersäure und zeigt, dass dabei Monochlorpropionsäure $CH^3 - CHCl - CO^2H$ entsteht, welche bei 180—185° siedet und bei 13° die Dichte 1,26 besitzt. Dieselbe ist mit der Monochlorpropionsäure aus Milchsäure identisch.

Nach Beobachtungen von Hrn. F. M. Raoult lässt sich Schwefelsäure sehr leicht in Glasretorten destilliren, wenn man einige Stücke sehr dichter Gasretortenkohle zusetzt. Diese Kohle wird dabei kaum angegriffen, so dass die destillirte Säure nur ungefähr 20 C C. schweflige Säure per Liter enthält, welche man übrigens leicht durch einen trockenen Luftstrom fortführen kann.

Die HH. E. Boivin und D. Loiseau theilen eine Reihe Versuche mit, aus denen hervorgeht, dass beim Erhitzen der Fehling-schen Lösung mit reinem destillirten Wasser nach und nach Entfärbung eintritt, während gleichzeitig Kupferoxyd sich abscheidet; so genügen z. B. 50 C C. destillirtes Wasser um 1 C C. Fehling'scher Lösung bei der Siedehitze zu entfärben. Concentrirt man die Flüssigkeit, natürlich ohne von dem Absatze abzufiltriren, so tritt ein Punkt ein, wo sich das Kupferoxyd wieder löst und die Lösung wieder eine blaue Farbe annimmt.

Wasser, welches nur geringe Salzmengen ($CaCl^2$, $BaCl^2$, $NaCl$, NH^4Cl, NH^4NO^3, $C^4H^4K^2O^6$) oder etwas Alkali enthält, besitzt nicht die Eigenschaft, das Fehling'sche Reactif zu entfärben.

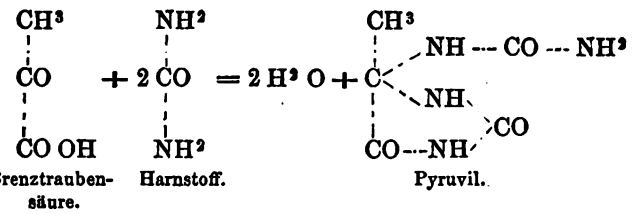
Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. December.

Hr. Salet berichtet über das primäre Spectrum des Schwefels (siehe oben), und Hr. Ch. Girard beschreibt das Methyl-, Aethyl- und Amyldiphenylamin, welche er im Grossen durch Erhitzen von Diphenylamin, Salzsäure und dem entsprechenden Alkohol bereitet. Wasserstoffentziehende Reagentien verwandeln diese Körper in blaue Farbstoffe.

Hr. E. Grimaux legt der Gesellschaft weitere Resultate über die Ureïde der Brenztraubensäure vor, und er bespricht heute eingehend einen Körper $C^5H^8N^4O^3$, den er Pyruvil nennt und durch mehrstündiges Erhitzen von 2 Th. Harnstoff und 1 Th. Brenztraubensäure bereitet. Das Pyruvil ist in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich dagegen in 10 Th. siedenden Wassers; es ist auch in Ammoniak löslich, ohne jedoch eine Verbindung einzugehen. Es krystallisirt in

Digitized by Google

kleinen, rhombischen Täfelchen. Das Pyruvil bildet sich nach folgender Gleichung:



Bei 155° verliert es Wasser und verwandelt sich in einen gelblichen, in Wasser unlöslichen Körper; Alkalien lösen denselben, und Säuren, selbst Kohlensäure schlagen ihn wieder nieder.

Höher erhitzt, zersetzt sich das Pyruvil, ohne vorher zu schmelzen, unter Verbreitung von Cyansäuredämpfen, Ammoniak und Hinterlassung von Kohle.

Barytwasser zerlegt es in Harnstoff und Zersetzungsprodukte desselben, Baryumoxalat und eine kleine Menge eines löslichen Baryumsalzes. Das brenztraubensaure Baryum, welches entstehen sollte, wird unter dem Einflusse des Barythydrats, wie Finck gezeigt hat, weiter zerstört.

Pyruvil löst sich in heisser, concentrirter Salzsäure unter Abgabe von Harnstoff und Bildung eines krystallisirten Körpers, wahrscheinlich des Monoureïds der Brenztraubensäure $C^4 H^4 N^2 O^2$. Heisse Salpetersäure wirkt in ähnlicher Weise, nur verwandelt sich das zuerst gebildele Monoureïd in ein Nitroprodukt, welches in kleinen, gelben, glänzenden Prismen krystallisirt, die sich in 25 Th. siedenden Wassers lösen und die Formel

$$C^4 H^3 (NO^2) N^2 O^2$$

besitzen.

Die entsprechende Silberverbindung enthält

$$C^4 H Ag^2 (NO^2) N^2 O^2.$$

Barythydrat zerstört die Nitroverbindung und erzeugt Harnstoff, Baryumoxalat und ein lösliches Baryumsalz.

Das Pyruvil ist seiner Formel und Constitution nach ein mit dem Allantoin homologer Körper; letzteres wird wahrscheinlich beim Erhitzen von Harnstoff und Glyoxylsäure erhalten werden können.

Akademie, Sitzung vom 7. December.

Hr. Grimaux theilt seine Untersuchungen über das Pyruvil mit.

Hr. D. Gernez sucht durch Versuche darzuthun, dass Lösungen von Chromalaun, welche durch Erhitzen auf 100° in die grüne Modification übergeführt worden, nie krystallisiren, selbst wenn sie übersättigt sind, vorausgesetzt, dass man sie vor jeder Spur violetten

Digitized by Google

Chromalauns oder eines anderen Alauns bewahrt; sie behalten auch ihre grüne Farbe bei und nehmen nie den Ton in der Kälte bereiteter Lösungen an. Beim langsamen Eindampfen hinterlassen sie eine grüne durchsichtige Masse, die nach und nach rissig wird.

Bringt man jedoch in eine solche grüne Lösung einen Splitter krystallisirten Chromalauns oder eines anderen Alauns, so beginnt augenblicklich die Krystallisation und es schiesst nach und nach violetter Chromalaun aus.

Hr. J. Ponomareff legt der Akademie die ersten Resultate seiner interessanten Untersuchung über das Pseudoschwefelcyan (Persulfocyan) vor, die ich theilweise zu erwähnen früher schon Gelegenheit hatte. (Diese Berichte VII, 1040.) Erhitzt man diesen Körper mit Phosphorpentachlorid, so entweicht gegen 125—130° Salzsäure und gegen 170° fangen glänzende Nadeln zu sublimiren an. Hr. Ponomareff hat unter den Produkten dieser Reaction festes Chlorcyan, Chlorschwefel, Phosphorsulfochlorid und Phosphortrichlorür aufgefunden. Die Reaction verläuft daher nach folgender Gleichung:

$$C^3 N^3 S^3 H + 3 P Cl^5 = 2 P Cl^3 + P S Cl^3 + S^2 Cl^2 + H Cl + C^3 N^3 Cl^3.$$

Flüssiges Ammoniak wirkt gegen 150—160° auf Persulfocyan ein, unter Bildung von Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und bei Ueberschuss von Ammoniak, eines in kleinen Nadeln krystallisirenden Körpers; wird dagegen eine unzureichende Menge Ammoniak angewendet, so entsteht eine flockige Substanz, welche noch nicht untersucht ist.

Die in Nadeln krystallisirende Verbindung löst sich nur schwer in kaltem Wasser und ist in Alkohol und Aether unlöslich; sie ist theilweise sublimirbar. Nach der Analyse und ihren Reactionen ist sie als Schwefelcyansaures Melamin $C^3 N^6 H^6$, HCSN zu betrachten. Kalilauge zerlegt die Verbindung in Melamin und Kaliumschwefelcyanat.

---

514. R. Gerstl, aus London, den 18. December.

Die gestrige Sitzung der chemischen Gesellschaft brachte uns die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Grove's Methode organische Verbindungen zu chloriren“ [1]), von C. Schorlemmer. Einleiten von Salzsäure in ein siedendes Gemisch von Heptylalkohol und Chlorzink erzeugt nicht reines Heptylchlorid, sondern ein Gemenge von Heptan und primärem und

[1]) Diese Berichte VII, 741.

Digitized by Google

secundärem Heptylchlorid. Aehnliche Behandlung von Amylalkohol liefert primäres und secundäres Amylchlorid gemengt mit Diamyläther. Aus diesen Ergebnissen schliesst Hr. Schorlemmer, dass die alkoholischen Chloride sich in zwei getrennten Reactionen bilden, — ein Theil durch die Verbindung der Säure mit dem Olefin im nascirenden Zustande, der andere durch die directe Einwirkung der Säure auf den Alkohol.

„Reduction einiger Metallsalzlösungen durch Zink". Verfasser findet, dass Nickel, Kobalt und Eisen aus sauern Lösungen durch Zink nicht niedergeschlagen werden; dass aber die zwei ersteren aus ammoniakalischen Lösungen recht leicht durch Zink niederfallen, und Eisen zu einem grossen Theile aus irgend ein Ammonsalz enthaltenden Lösungen.

„Paraffin im pennsylvanischen Steinöl", von T. M. Morgan. Normales, bei 68—70° C. siedendes Heptan liefert beim Chloriren ein Gemenge von mehreren Monochloriden, deren Siedepunkte zwischen 120—134° C. liegen. In Alkohol gelöstes Cyankalium verwandelt ungefähr zwei Drittheile dieses Gemenges in bei 68 bis 70° C. siedende Olefine, welche kalt mit Salzsäure digerirt theilweise in das Chlorid übergingen. Kaliumacetat zerlegt dieses unter und mit Wiederentstehung von Hexan. Der aus diesem abgeleitete Alkohol (entstanden durch Behandlung des Hexans mit Jodwasserstoffsäure, Zersetzung der Verbindung durch Bleiacetat und Erhitzen des Hexylacetates mit alkoholischer Kalilauge) siedet bei 125 bis 129° C. und riecht stark nach Pfeffermünze. Derjenige Theil der Olefine, der von Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, liefert einen bei 132 bis 137° C. siedenden Alkohol, der, aus seinen Oxydationsprodukten zu schliessen, Methyl-Butyl-Carbinol zu sein scheint.

Das aus derselben Quelle stammende, bei 96 bis 99° C. siedende Normalheptan liefert nach obiger Behandlung zwei, bei 140 bis 141° C. und bei 155 bis 158° C. siedende Alkohole. Der letztere ist das bereits von Schorlemmer untersuchte Methyl-Pentyl-Carbinol.

Hr. Schorlemmer bemerkt zu vorstehender Mittheilung, dass pennsilvanisches Steinöl ausser den zwei bekannten Heptanen wahrscheinlich noch ein drittes Isomerid enthält. Doch dürften die beschriebenen Resultate auch ohne Annahme eines solchen dritten Isomerides erklärt werden. Um diesen Punkt aufzuklären, wären Versuche mit einem absolut reinen Paraffin anzustellen, und gedenkt Hr. Schorlemmer zu diesem Behufe das aus Mannit gewinnbare Normalheptan zu studiren.

„Notiz über Aricin", von D. Howard. In einer seiner Abhandlungen über die Cinchona-Alkaloïde hat Hesse die Existenz obiger Substanz bezweifelt. Verfasser meint, dies rühre daher, dass gegenwärtig Aricin enthaltende Rinden minder häufig im Handel vorkämen

Digitized by Google

als zur Zeit, als Pelletier und Winkler über den Gegenstand schrieben, — die Importation solcher Rinden hätte wegen der Quierin-Armuth derselben aufgehört. Verfasser hat neuerdings eine solche Aricin enthaltende Rinde (aus einer ältern Sammlung entnommen) untersucht und in selber eine, von den übrigen Cinchona-Alkaloïden verschiedene Substanz gefunden. Sie dreht den gelben Strahl 63° nach links.

Aus der *Royal Society* sind zwei Mittheilungen chemischen Inhalts, von G. F. Rodwell wiederzugeben. Die erste ist über den Ausdehnungscoëfficenten hochsiedender Paraffine. Unter allen hochsiedenden Substanzen besitzen die Paraffine die grösste Expansionsfähigkeit, — sie nehmen beim Siedepunkte anderthalbmal so viel Raum ein wie bei gewöhnlicher Temperatur. Verfasser zeigte Tabellen vor, auf denen die Ausdehnungscurven von Paraffin, Quecksilber, Jodsilber und Tribromphosphor verzeichnet waren.

Die andere Mittheilung war über Jodsilber. Verfasser nimmt an, dass Jodsilber in drei allotropischen Modificationen existire, nämlich: (1) als plastische, zähe, röthliche, transparente, amorphe Masse zwischen 116° C. und seinem Schmelzpunkte; (2) als brüchige, grünlichgraue, undurchsichtige, krystallinische Masse unterhalb 116° C.; (3) geschmolzen und in kaltes Wasser gegossen, als amorphe, brüchige, gelbe, undurchsichtige Masse. Er giebt ferner an, dass das Jodsilber seine höchste Dichte bei ungefähr 116° erreicht, im Augenblicke, wo es vom amorphen in den krystallinischen Zustand übergeht.

---

515. A. Henninger, aus Paris, 29. December 1874.

Akademie, Sitzung vom 14. December.

Pellet hatte angegeben, dass Wasserstoff auf neutrales oder schwach saures Silbernitrat ohne Einwirkung ist, während dieses Gas alkalischen Silbersalpeter reducirt (diese Berichte VII, 656).

Hr. N. Békétoff hat nun mit grosser Sorgfalt neue Versuche über diesen Gegenstand gemacht, deren Resultat den Angaben von Pellet widerspricht und die früheren Versuche von Roussel bestätigt. Hr. Békétoff hat reines Wasserstoffgas in zugeschmolzenen Röhren auf eine Lösung von reinem Silbernitrat, welches er aus schwach saurer Lösung umkrystallisirt und gelinde getrocknet hatte, einwirken lassen. Die Röhren waren mit Papier umwickelt und wurden an einem dunkeln Orte in horizontaler Lage sich selbst überlassen. Das angewendete Wasserstoffvolumen war gemessen und nach 4 Monaten wurde der nicht absorbirte Theil bestimmt; andererseits wurde das ausgefällte Silber gewogen.

Digitized by Google

	Silber	
	Ausgefällt.	aus dem Volumen H berechnet.
1) 0.5 procentige Silbernitratlösung. Angewendetes Volumen H 41.6 C C. Verschwundenes Volumen H 4.9 C C.	0.0465	0.047
2) 1 procentige Lösung. Angewendetes Volumen H 13.9 C C. Verschwundenes Volumen H 9.1 C C.	0.0855	0.087
3) 1.5 procentige Lösung. Angewendetes Volumen H 4.7 C C. Verschwundenes Volumen H 3.7 C C.	0.0342	0.0357

Diese Versuche beweisen, dass Wasserstoff Silber aus Silbernitrat direct ausfällt, und dies Atom für Atom.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. December.

Hr. E. Bourgoin hat die Einwirkung des Chlors auf Acetylenperbromid $C_2 H_2 Br_4$ studirt. Unter dem Einflusse des Sonnenlichtes ist die Reaction energisch und das Perbromid, welches man in mit Chlor gefüllte Flaschen geschüttet, verwandelt sich nach einigen Stunden in eine röthliche Krystallmasse. Bei gewöhnlichem Tageslichte verläuft die Reaction bedeutend langsamer; man bringt das Acetylenperbromid in mit Chlor gefüllte Flaschen und lässt unter täglichem Umschütteln während einer Woche stehen. Nach dieser Zeit entfärbt man das Oel mit verdünnter Kalilauge, bringt es von Neuem in mit Chlor gefüllte Flaschen und wiederholt dieselben Operationen noch ungefähr 5 Mal. Selbst nach dieser Zeit ist das Produkt noch immer flüssig, es erstarrt aber in einer Kältemischung und man hat die Masse nur auszupressen und aus heissem Alkohol umzukrystallisiren, um farblose, rhombische Prismen von der Formel $C_2 Cl_4 Br_2$ zu erhalten.

$$C_2 H_2 Br_4 + 3 Cl_2 = 2 HCl + Br_2 + C_2 Cl_4 Br_2$$

Der Körper $C_2 Cl_4 Br_2$ fängt schon bei 100° zu sublimiren an und schmilzt noch nicht bei 200°, er scheint mit dem Bromid des vierfach gechlorten Aethylens von Malaguti identisch zu sein.

In zugeschmolzenem Rohre auf 185° erhitzt, entwickelt er im Anfange langsam Chlorgas, welches sodann auf den Röhreninhalt einwirkt und Brom in Freiheit setzt; die Masse wird flüssig und besteht zuletzt aus einem Gemenge von Brom und Perchloräthylen

$$C_2 Cl_4 Br_2 = Br_2 + C_2 Cl_4$$

Hr. Maumené zeigt der Gesellschaft einen Apparat vor, den er zum Messen der in einer Reaction entwickelten Gasmenge construirt hat; er wendet ihn hauptsächlich zur industriellen Analyse von Kalksteinen, gebranntem Kalk, Knochenkohle, Pottasche, Soda etc. an.

Digitized by Google

Da derselbe sehr einfach ist und bei hinreichender Genauigkeit sehr rasche Bestimmungen ermöglicht, so wird er in der Industrie manche Dienste leisten können.

Im Wesentlichen besteht der Apparat aus einer Blase aus dünnem Kautschuk, welche an eine Röhre luftdicht befestigt und in einen Cylinder aus Messingblech eingeschlossen ist, und zwar in der Weise, dass die Röhre der Blase durch eine der Löcher eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens hindurchgeht, welcher die einzige an der Basis gelegene Oeffnung des Cylinders verschliesst. Das zweite Loch des Stopfens trägt eine kurze Kupferröhre, zum Abflusse des Wassers dienend, womit man den Cylinder vor dem Versuche ganz anfüllt. In diesem Zustande ist die Blase zusammengeschrumpft und nimmt den möglichst kleinen Raum ein. Verbindet man sie nun mit einem Entwickelungsgefäss, welches eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes, etwas Wasser und in einer Röhre die passende Säure enthält, und bringt man durch Neigen des Gefässes beide Körper in Berührung, so wird das entbundene Gas in die Blase gelangen, dieselbe aufblasen und so Wasser verdrängen, welches man in einem eingetheilten Cylinder auffängt. Die abgeflossene Wassermenge, welche sich bei dem Apparate des Hrn. Maumené auf 2 Liter belaufen kann, repräsentirt die entwickelte Gasmenge.

Hr. A. Terreil beschreibt folgendes Verfahren zur Reindarstellung von Nickelsalzen aus käuflichem Nickel. Man löst das Metall in Königswasser (7—8 Volumen), dampft ein, nimmt mit Wasser auf und fällt in der warmen Lösung das Kupfer und Arsenik durch Eisen (eiserne Nägel). Die Flüssigkeit wird mit Chlor oder Salpetersäure behandelt, um das Eisen in Oxydsalz zu verwandeln, mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft, bis Salzsäure und Salpetersäure ausgetrieben sind.

Die Masse wird alsdann mit Wasser aufgenommen und das Eisen durch Baryumcarbonat niedergeschlagen; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit liefert beim Eindampfen Krystalle von reinem Nickelsulfat.

Hr. Maghier hat die in dem Harne und in der Milch enthaltene Eisenmenge bestimmt. Für den Harn variirt sie bei einem gesunden Manne von mittlerem Gewichte zwischen 0.003 und 0.011 Grm. per Liter (Mittel von 14 Versuchen 0.007).

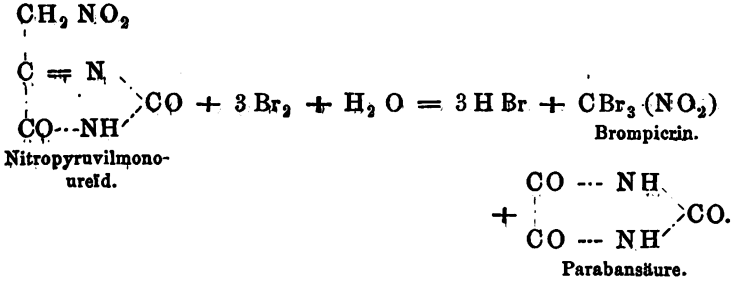
Das Eisen scheint im Harne in Verbindung mit den Extractivstoffen zu existiren; Ammoniak fällt die Phosphate des Harnes aus und reisst nur Spuren von Eisen mit nieder; der Niederschlag, den Bleiacetat im Urine hervorbringt, enthält dagegen fast die Gesammtmenge des Eisens.

Bei dem Gerinnen der Milch bleibt nur etwa $\frac{1}{5}$ des Eisens der

Digitized by Google

Milch in den Molken, und die anderen $\frac{1}{5}$ werden mit dem Caseïn ausgefällt.

Hr. E. Grimaux zeigt heute, dass das Pyruvil als letztes Oxydationsprodukt, wie die Harnsäure, Parabansäure liefert; er hat diesen interessanten Uebergang auf indirectem Wege realisirt. Unter dem Einflusse von Salpetersäure verwandelt sich das Pyruvil in das schon beschriebene Nitroprodukt, $C_4 H_3 (NO_2) N_2 O_2$ (Nitropyruvilmono-ureïd), welches man der Dilitursäure (Nitromalonylharnstoff) $C_4 H_3 (NO_2) N_2 O_3$ an die Seite setzen kann. Destillirt man nun dieses Nitroprodukt mit 2—3 Theilen Brom und 25—30 Theilen Wasser, so zerfällt es in Bromopicrin $CBr_3 (NO_2)$ und Parabansäure



Dilitursäure liefert auf ähnliche Weise Chlorpicrin, wenn man sie mit Chlorkalk behandelt. (Baeyer.)

Hr. Grimaux, diesen Gegenstand verlassend, bemerkt zu der Notiz von Hrn. H. Schiff über Laurostearin (Diese Berichte VII, 781.), welche ihm erst vor Kurzen zu Gesichte gekommen ist, dass er schon vor Jahren in einem Artikel des „*Dictionnaire de Chimie de Wurtz*“ B. I, p. 1583 gezeigt habe, dass die Analysen des Laurostearins ganz gut zu der Formel eines Trilaurylglycerins passen und er daher die ältere Formel $C_{27} H_{50} O_4$ verworfen und die Formel $C_{39} H_{74} O_6$ angenommen habe.

Ebenso hat er auch die Formel des Myristin's, welche Playfair gegeben, corrigirt und dargethan, dass die analytischen Resultate dieses Chemikers zu der Formel eines Trimyristylglycerins $C_{45} H_{86} O_6$ führen.

Hr. Ch. Girard zeigt an, dass Methylnitrat seine Explosionsfähigkeit verliert, wenn man es mit 2 Volumen Methylalkohol mischt.

Hr. Riban giebt die Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Isomerie der Chlorhydrate $C_{10} H_{16}, HCl$. Erhitzt man den salzsauren Aether des Borneols, welches die vorstehende Formel besitzt, mit alkoholischem Kali auf 180°, so verwandelt er sich in einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$, das Camphen. Wasser in genügender Menge angewendet vollbringt dieselbe Zerlegung bei 100°.

Digitized by Google

Diese Versuche realisiren die Umwandlung des Camphers $C_{10}H_{16}O$ in einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$. Hr. Riban hat in der That das Borneol durch Hydrogenation des Camphers bereitet und letzteres sodann in seinen salzsauren Aether übergeführt. Das Camphen aus Borneol kann man vorläufig als Borneo-camphen bezeichnen, bis seine Identität oder Isomerie mit den bekannten Camphenen ermittelt ist.

Hr. Cazeneuve hat aus dem Sandelholz einen neuen, krystallisirten Stoff isolirt, welcher von dem Santal von Weidel verschieden ist. Er verfährt auf folgende Weise: das rothe, zerkleinerte Sandelholz wird mit dem vierten Theile seines Gewichtes gelöschtem Kalk und etwas Wasser gemischt, auf dem Wasserbade eingetrocknet und mit alkoholhaltigem Aether ausgezogen. Der Aether löst den neuen Körper, das Pterocarpin, auf und lässt ihn nach Verdunsten in krystallinischer Form zurück; man reinigt ihn durch Krystallisation aus siedendem Alkohol. Das Pterocarpin bildet seidenglänzende, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind, dagegen sich in Aether und besonders in Chloroform leichter lösen. Es ist der Formel $C_{12}H_{10}O_3$ entsprechend zusammengesetzt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe; Salpetersäure mit smaragdgrüner Färbung. Das Pterocarpin scheint ein Glucosid zu sein und durch Kochen mit verdünnten Säuren sich in Zucker und in einen anderen Körper zu spalten.

Akademie, Sitzung vom 21. December.

Hr. Berthelot veröffentlicht eine Abhandlung über die behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe; er wendet hierzu eine Lösung reiner Chromsäure an, und nicht ein Gemenge von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, welches Oxydationsgemisch immer mit Ueberschuss von Schwefelsäure gebraucht wird und viel energischer einwirkt, folglich weniger schlüssige Reactionen erzeugt.

In Wasser gelöstes Pentan C_5H_{12} (1 Cub.-Cent. in 2 Liter Wasser) liefert, wenn man es mit Chromsäure behandelt, bedeutende Mengen Valeriansäure. In Wasser gelöstes reines Amylen (1.5 Cub.-Cent. in 1 Liter Wasser) wurde mit einer Lösung von Chromsäure und etwas Kaliumdichromat versetzt (1 Liter Amylenlösung und $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, enthaltend 5 Grm. Chromsäure) und das Gemisch während 5 Monaten an einem dunklen Orte sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit enthält alsdann Kohlensäure, fette Säuren und neutrale flüchtige Produkte (Acetone?), welche Hr. Berthelot, der grossen Wassermenge wegen nicht hat isoliren können. Die Fettsäuren bestanden aus einem Gemenge von viel Valeriansäure (circa 50 pCt.), Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und geringen Mengen Ameisensäure. Die Bildung der niederen Fettsäuren erklärt sich einfach durch

Digitized by Google

eine Zergliederung der einzelnen Gruppen des Amylens durch den Eintritt von Sauerstoff; was die Bildung der Valeriansäure anbetrifft, welche derjenigen der Essigsäure durch directe Oxydation des Aethylens, oder der Propionsäure aus Propylen ganz ähnlich ist, so schliesst Hr. Berthelot hieraus auf die „Unrichtigkeit“ (incorrection) der neueren Theorien und er glaubt, dass die Discussion dieser Oxydationsprocesse der Kohlenwasserstoffe die „Anmaassung“ (prétention), durch Formeln die Bindungen und relativen Plätze aller Atome auszudrücken, in Zweifel stellen könne.

Das Aethylen

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}$$

z. B. liefert durch Oxydation, nach früheren Versuchen von Hrn. Berthelot, zunächst Aldehyd und sodann Essigsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ CHO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ \vdots \\ COOH. \end{matrix}$$

Es müsste daher bei der Oxydation im Moleküle eine Wanderung eines Atoms Wasserstoff stattfinden, um aus dem Reste CH_2 des Aethylens die Gruppe CH_3 des Aldehyds zu bilden [1]). Nach Meinung des Hrn. Berthelot gehen die Vertheidiger der neueren Ideen also zu weit, wenn sie bis im Inneren des Moleküls jedes Atom Wasserstoff als mit einem speciellen Atome Kohlenstoff verbunden annehmen.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bringt einen neuen Beweis für die reciproke Umwandlung der beiden Chromalaune (des violetten und grünen) in Lösungen, indem er zeigt, dass beim Stehenlassen einer frischen Lösung von violettem Chromalaun Dilatation eintritt, während unter gleichen Umständen die Lösung des grünen Alauns Contraction erleidet; ferner dass die Umwandlung des grünen Salzes in das violette um so rascher von Statten geht, je kürzere Zeit nach dem Erkalten der Lösung verflossen ist; das Phänomen wird alsdann bedeutend langsamer und selbst nach Jahren scheint das Gleichgewicht zwischen den beiden Modificationen, welche in der Flüssigkeit existiren, noch nicht erreicht zu sein. Das Resultat dieser Versuche widerspricht vollständig den Angaben von Gernez.

Hr. E. Jacquemin beschreibt mehrere Verfahren, um bei toxykologischen Analysen Cyankalium neben gelbem Blutlaugensalz nachweisen zu können.

[1]) Könnte man nicht vielleicht annehmen, dass im Momente der Oxydation das Aethylen als ungesättigter Körper zuerst Wasser aufnimmt, und dass es der so entstandene Alkohol ist, welcher sich sodann oxydirt unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure?

Digitized by Google

Das erste gründet sich darauf, dass Cyankalium beim Kochen mit Natriumhyposulfit in Rhodankalium umgewandelt wird, welches durch Eisenchlorid leicht nachzuweisen ist.

Das zweite auf der Verwandlung der Picrinsäure durch Cyankalium in Isopurpursäure, welche man an der Farbe und der Eigenschaft Wolle granat-braun zu färben erkennen kann. Blutlaugensalz liefert unter gleichen Umständen keine Isopurpursäure, dagegen könnte Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium zu Verwechslungen führen, da es Picrinsäure zu Picraminsäure reducirt.

Endlich ein drittes Verfahren beruht auf der Zersetzbarkeit des Cyankaliums durch Kohlensäure, während Blutlaugensalz ganz unverändert bleibt. Die in Freiheit gesetzte Blausäure kann direct in Wasser condensirt und der nicht verdichtete Theil mit Silbernitrat zurückgehalten werden.

Die HH. Maumené, Grimaux, Bourgoin und Terreil legen Arbeiten vor, die ich oben schon erwähnt habe.

---

516. Titel-Uebersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

I. Archiv der Pharmacie.

(November.)

Homeyer, I. Ueber die Blätter von *Eucalyptus globulus* und deren ätherisches Oel. S. 385.

Vulpius, G. Ueber Anpflanzungen von *Eucalyptus globulus*. S. 406.

Krause, G. Beitrag zur Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid. S. 407.

Vulpius, G. Ueber Platinreduction. S. 417.

Vibrans, O. Zur Bestimmung der Kohlensäure. S. 419.

Calmberg, K. Nachweisung des Atropin's. S. 422.

Vulpius, G. Ueber eine Anwendung des Broms in der Analyse. S. 422.

Krause, G. Ueber ein neues Mineral von Stassfurt. S. 428.

Lösecke, A. v. Ozonbeobachtungen. S. 427.

Shuttleworth, E. B. Ueber die Fähigkeit des Glycerins, die Wirkung der Adstringentia zu mildern. S. 432.

Musculus. Ueber ein Reagenspapier auf Harnstoff. S. 435.

Hirschberg, A. Giftiges Vanille-Eis. S. 437.

Der Marquart'sche Vegetabilische Haarbalsam. S. 440.

Raland. Wirkung des Wassers auf das Blei. S. 441.

II. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Jahrg. 1874; Mai.)

Weubel. Ueber das Chinchonin. S. 739.

v. Lang. Ueber Glycerinkrystalle. S. 814.

Weselsky. Ueber die Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten nach der Methode mit Jod und Quecksilberoxyd. S. 832.

III. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(No. 12.)

Berthelot. Etude thermique des phénomènes de la dissolution, réaction de l'eau sur l'acide azotique. p. 530.

Digitized by Google

Berthelot. Sur les hydrates définis formés par les acides et les alcalis dissous. p. 535.
de Lalande. Note sur la synthèse de la purpurine. p. 541.
Salet. Sur la distribution des bandes dans les spectres primaires. p. 543.

IV. Comptes rendus.

(No. 23, 24.)

Grimaux, E. Sur les uréides de l'acide pyruvique; synthèse d'un homologue de l'allantoïne. p. 1304.
Gernez, D. Sur les solutions d'alun de chrome. p. 1332.
Ponomareff, J. Sur les transformations du persulfocyanogène. p. 1335.
Truchot, P. Sur l'inconvénient que présente l'emploi des vases en verre de Bohême dans les analyses chimiques, et en particulier dans l'alcalimétrie. p. 1412.
Békétoff, N. De l'action de l'hydrogène sur le nitrate d'argent. p. 1413.
Feltz, V., et Ritter, E. Action sur l'économie des dérivés des acides biliaires, des matières colorantes de la bile et de la cholestérine. p. 1415.

Nekrolog.

Siegmund Radziejewski.

Am 23. Januar v. J. starb plötzlich ohne vorherige Erkrankung Siegmund Radziejewski, Privatdocent an der hiesigen Universität. Mitten aus seinen Arbeiten, mitten aus seinen Hoffnungen, Wünschen, Bestrebungen, mitten aus den tausend Fäden, welche ihn mit seinen Verwandten, Freunden und Berufsgenossen verbanden, ward er hinweggerissen, kaum 32 Jahr alt.

Am 9. Januar 1842 zu Posen geboren, bezog er Ostern 1860 die Friedrich Wilhelms Universität, um sich mit Eifer und Erfolg dem Studium der Medicin zu widmen. Nach seiner Promotion und Absolvirung des Staatsexamens fesselten ihn bald die Disciplinen, welche sich auf die Anwendung chemischer Methoden zur Aufklärung der Lebensprocesse stützen. Durch analytische Studien vorbereitet, arbeitete er eine Reihe von Jahren in dem Laboratorium des pathologischen Institutes, das damals unter der Leitung von W. Kühne stand. Grössere und kleinere Publicationen sind die Früchte dieser Studien. Er erweiterte unsere Kenntnisse über die Verbreitung der nächsten Zersetzungprodukte des Eiweiss, das Leucin und Pyrosin — im Thierkörper; er brachte Licht in die dunkle Frage nach der Bildung des Fettes im thierischen Organismus, wenn auch keine vollständige Lösung. Er stellte die wichtige Thatsache fest, dass aus fettsauren Alkalien Fette entstehen können, und dass genossene Fette unter Umständen ohne eine Veränderung zu erfahren, im Körper des Thieres abgelagert werden. Eine Reihe toxicologischer Arbeiten legt Zeugniss ab von seinem ernsten Streben, sich auf dem Felde, das er für seine spätere Lehrthätigkeit wählte, überall auf die sicherste Basis

Digitized by Google

zu stellen. Es fallen in dieses Gebiet die wichtige Arbeit über die Wirkung der Abführmittel — ferner über die Wirkung des Kohlenoxysulfids, des Antimons. Seit Ostern 1871 als Privatdocent habilitirt, hielt er Vorlesungen aus dem Gebiet der Arzneimittellehre und physiologischen Chemie, fand dabei aber Zeit sowohl zu praktisch-medicinischer Thätigkeit als fortdauernden Arbeiten im Laboratorium, stets der Wichtigkeit der Verbindung beider für ein erfolgreiches Wirken auf seinem Arbeitsfelde eingedenk. Sein lebhafter Wunsch, sich mit den neuen chemischen Methoden bekannt zu machen, führte ihn noch im Sommer 73 dazu, im Laboratorium von Liebermann zu arbeiten. Er begann dort auch Untersuchungen über die Pankreasverdauung, die er im Winter 73/74 im Laboratorium des pathol. Inst. fortsetzte; er sollte sie nicht vollenden! Seine Arbeiten waren noch im Gange, als die Trauerkunde im Laboratorium eintraf.

Mag nun noch kurz der vortrefflichen Charakter- und Geisteseigenschaften des Verstorbenen gedacht sein: seiner Gewissenhaftigkeit und Aufopferung bei seinen Arbeiten, seiner unbestreitlichen Objectivität bei Beurtheilung fremder Arbeiten, der bereitwilligen und neidlosen Anerkennung eines jeden wissenschaftlichen Erfolges, Bescheidenheit, mit der er seiner Leistungen dachte. Ein hartes Geschick entriss ihn dem Leben in dem Augenblick, wo es sich freundlicher für ihn gestalten wollte. Nachdem er längere Zeit stets mit schwerem Herzen daran gedacht hatte, einen Ruf nach einer ausserdeutschen Universität anzunehmen, stand seine Ernennung zum ordentl. Prof. für Arzneimittellehre in Greifswald mit grösster Wahrscheinlichkeit zu erwarten, als der Tod ihn dahinraffte. Sein Andenken wird im Herzen seiner Familie, seiner Freunde und Berufsgenossen fortleben.

C. Salkowski.

Berichtigungen:

No. 15. Seite 1398, Zeile 5 v. o. lies: „40°“ statt: „40“.
- - 1398, - 2 v. u. lies: „umständlich“ statt: „unverständlich“.
No. 16. - 1505, - 20 v. o. lies: „Berechnet C 74.33“ statt: „Berechnet C 76.83“.

Nächste Sitzung: Montag, 11. Januar.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

General-Versammlung vom 19. December.

Vorsitzender: Hr. A. W. Hofmann, Vice-Präsident.

Der Vorsitzende giebt zunächst dem Bedauern Ausdruck, mit welchem er den verehrten Präsidenten der Gesellschaft an der Stelle vermisse, die er selber einnehme. Indessen sei er glücklich, der Versammlung mittheilen zu können, dass sich Hr. Rammelsberg nur noch durch eine gerechtfertigte Vorsicht habe abhalten lassen, heute Abend unter uns zu erscheinen, da seine Gesundheit durch eine längere Reise sich derartig gekräftigt habe, dafs er der frohen Zuversicht lebe, sich in der Kürze wieder in gewohnter Weise an den Arbeiten der Gesellschaft betheiligen zu können. Unter den obwaltenden Verhältnissen werde die Versammlung von ihm, als Stellvertreter des Hrn. Präsidenten, keine eingehendere Mittheilungen erwarten. Er werde sich daher damit begnügen, die Statistik der Gesellschaft, wie sie aus den Aufzeichnungen der HH. Secretäre hervorgehe, vorzulegen und die laufenden Geschäfte zu erledigen.

Zahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft:

	14. Dec. 1873.	19. Dec. 1874.
Auswärtige	866	1024
Einheimische . . .	153	153
	1019	1177

Wie die Zahl der Mitglieder habe sich auch das Material gemehrt, welches der Gesellschaft zugeflossen sei.

	1873.	1874.
Zahl der eingelaufenen Mittheilungen	420	516
Seitenzahl der	1566	1802

Von den eingelaufenen Mittheilungen sind:

Abhandlungen		453	
Correspondenzen	aus Frankreich	14	34
	- England	10	
	- Italien	7	
	- Russland	1	
	- Schweden	1	
	- Schweiz	1	
Patentberichte		11	
Titelübersichten		18	
		516	

Digitized by Google

Die Zeitschrift der Gesellschaft habe während des zuendegehenden Jahres auch ausserhalb des Vereins eine grössere Verbreitung gefunden. Laut Mittheilung der Verlagshandlung belaufe sich die Auflage der Berichte auf 1800. Von den Jahrgängen I und II, welche in beschränkterer Anzahl gedruckt wurden, sei eine neue Auflage nöthig geworden.

Auch die Bibliothek der Gesellschaft habe im Laufe der Jahre erfreuliche Fortschritte gemacht. Es seien erworben worden, meist durch Austausch, 49 Nummern periodischer Zeitschriften, 20 Lehrbücher, 52 Monographien, Abhandlungen u. s. w. Ein sehr genaues Verzeichniss dieser Erwerbungen sei von Seiten des Hrn. Bibliothekars in der Versammlung aufgelegt.

Der Vorsitzende erstattet alsdann Bericht über den Stand der Sammlung für das Liebig Denkmal.

Er freue sich, dass diese Sammlung recht erhebliche Fortschritte gemacht habe.

In der letzten Sitzung der Gesellschaft vor den grossen Ferien habe er mitgetheilt, dass die bei dem Comité der Gesellschaft eingelaufenen Beiträge sich auf 51,081 Rmk. 60 Pf. belaufen haben. Diese Summe sei am heutigen Tage bis auf 69,735 Rmk. 19 Pf. angewachsen, welche bei dem Bankiehause Robert Warschauer eingezahlt seien. Ausserdem habe Hr. Prof. Kekulé[1]) in Bonn noch die Summe von 6717 Rmk. als Ergebniss einer Sammlung in der Rheinprovinz, ferner die HH. von Hohenbruck und von Schroetter in Wien die Summe von 3556 Rmk. von Oesterreich angezeigt, welche mit dem Abschlusse des Jahres zur Einsendung gelangen würden. Auch von Russland und Amerika seien noch nahmhafte Beiträge in Aussicht gestellt, welche aber erst später zur Auszahlung kommen würden. Die bei der chemischen Gesellschaft eingelaufene Summe werde sich also am Schlusse des Jahres auf 80,010 Rmk 19 Pf. belaufen. Mit den in München eingezahlten Beiträgen von 31,688 Rmk. 88 Pf. würde also mit dem 1. Januar 1875 die Summe von 111,699 Rmk. 7 Pf. für das Liebig Denkmal verfügbar sein. Wenn man bedenke, dass am Schluss des vorigen Jahres die eingegangenen Beiträge sich auf 40,000 Rmk. belaufen hatten, also im Laufe des Jahres 1874 nicht weniger als 71.699 Rmk. eingegangen seien, so müsse der Stand der Sache als ein sehr günstiger bezeichnet werden und es sei gegründete Aussicht vorhanden, dass die Thätigkeit des Comités im Jahre 1875 einen befriedigenden Abschluss finden werde.

Bei dieser Gelegenheit wolle er bemerken, dass der Vorstand die Veröffentlichung eines Portraits von Liebig, welches schon vor län-

*) Die von Bonn und Wien aus angemeldeten Summen sind bereits bei dem Banquierhause Robert Warschauer eingezahlt worden.

Digitized by Google

gerer Zeit von Hrn. R. Bender in Kissingen angeregt worden sei, nicht aus den Augen verloren habe. Nach einer sorgfältigen Durchsicht sämmtlicher ihm zugänglicher Portraits habe sich der Vorstand für eine herrliche aus dem berühmten Hanfstängl'schen Atelier hervorgegangene Photographie entschieden und er ergreife mit Vergnügen die Gelegenheit, Hrn. Hanfstängl für die liberale Weise zu danken, in welcher er gestattet habe, dieses Bild für die Berichte der Gesellschaft zu vervielfältigen.

Noch habe er der Mitglieder zu gedenken, welche die Gesellschaft im Laufe des Jahres durch den Tod verloren habe.

Der Verlust, den die Gesellschaft in Prof. Rochleder in Wien erlitten habe, sei noch frisch in aller Gedächtnisse. Der Nekrolog des Verstorbenen so wie eine auf Veranlassung seiner Freunde ausgeführte Photographie desselben seien dem Vorstand in Aussicht gestellt.

Ausserdem habe die Gesellschaft verloren:

Dr. Heinrich Böttinger, gest. zu München am 6. Jan. 1874.

Stud. Ernst Gottl, gest. in Leipzig im Januar 1872 und

Dr. Radziejewski, Privatdocent der Medicin an der hiesigen Universität, gest. in Berlin am 23. Jan. 1874.

Noch habe er — fährt der Vorsitzende fort — einige Worte über die Arbeiten der zur Revision der Statuten ernannten Commission zu sagen. Die Versammlung werde sich erinnern, dass in der Generalversammlung des vorigen Jahres in diese Commission von Einheimischen, ausser dem Hrn. Präsidenten, die HHrn. O. Liebreich, C. Martius, C. Scheibler, sowie Redner, von Auswärtigen die HHrn. E. Erlenmeyer, H. Hlasiwetz, A. Kekulé, Emil Kopp, Lothar Meyer, und für den Fall, dass einer der Genannten zu erscheinen verhindert wäre, Hr. A. Lieben gewählt worden seien. Sämmtliche Wahlen seien von den Auswärtigen sowohl als den Einheimischen mit dankenswerther Bereitwilligkeit angenommen worden, und man habe sich geeinigt, in den Osterferien zu einer Besprechung zusammenzutreten. Leider aber seien verschiedene der auswärtigen Commissionsmitglieder durch Unwohlsein oder anderweitige Verhältnisse noch im letzten Augenblick verhindert gewesen, nach Berlin zu kommen, so dass schliesslich von Auswärtigen nur die HHrn. Hlasiwetz und Lieben, von Einheimischen die HHrn. Rammelsberg, Martius, Scheibler und der Redner an den Berathungen theilgenommen hätten. Aus diesen Berathungen, welche während der Osterferien in Berlin stattgefunden hätten, sei ein vorläufiger Statuten-Entwurf hervorgegangen, welcher, da ihn die Anwesenden einmüthig gefasst hatten, gedruckt und den nicht Erschienenen zur Einsicht vorgelegt worden sei. Dem Entwurf seien nachträglich noch die HHrn. Kopp und Liebreich beigetreten, dagegen hätten die

Digitized by Google

HHrn. Erlenmeyer, Kekulé und L. Meyer mitgetheilt, dass sie für verschiedene Paragraphen des Entwurfs Modificationen vorschlagen würden. Diese Vorschläge seien denn auch, aber leider erst während der Herbstferien eingelaufen, so dass die einheimischen Mitglieder erst gegen Anfang November von denselben Kenntniss nehmen konnten. Einige dieser Modificationen hätten Letztere alsbald zu den ihrigen gemacht, während sie andere beanstandet hätten. Jedoch liefen die Ansichten nicht so weit auseinander, dass man nicht hoffen dürfe, schliesslich eine Verständigung auch über die letzten Punkte zu erzielen. Unter diesen Umständen habe die Commission beschlossen, den Versuch zu machen, entweder in Berlin oder an einem andern Orte noch eine Zusammenkunft zu bewerkstelligen, um womöglich einen von sämmtlichen Gliedern der Commission gebilligten Entwurf vor eine ad hoc berufene Generalversammlung bringen zu können. Die Commission habe um so weniger Anstand genommen, diesen Weg einzuschlagen, als die hierdurch bedingte Verzögerung die Interessen der Gesellschaft in keinerlei Weise beeinträchtigen könne, da ja, selbst wenn die Versammlung sich am heutigen Abend über irgend welche Statutenveränderungen schlüssig gemacht hätte, die Wirkung dieses veränderten Statuts doch auf die heute Abend vorzunehmenden Geschäft keinen Einfluss mehr habe ausüben können. Es sei jedoch dringend geboten, dass diese Angelegenheit bereits hinreichend früh vor der nächsten Jahres General-Versammlung geordnet sei, damit die Geschäfte derselben bereits im Sinne des veränderten Statuts vollzogen werden könnten.

Vor Beginn der Wahlgeschäfte verliest Hr. Liebermann einen Brief des Hrn. Rammelsberg, worin derselbe erklärt eine eventuelle Wiederwahl zum Präsidenten aus Gesundheitsrücksichten nicht annehmen zu können.

Bei der nunmehr in 5 Gängen erfolgenden Wahl des Vorstandes, bei welcher, durch Aclamation erwählt, die HH. A. Geyger, B. Jaffé, F. Tiemann und Jul. Uppenkamp als Scrutatoren fungirten, wurden ernannt als:

Präsident:
A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:
C. Rammelsberg — O. Liebreich
H. Wichelhaus — C. Scheibler.

Secretäre:
C. Liebermann — A. Oppenheim.

Vice-Secretäre:
Eug. Sell — H. Vogel.

Digitized by Google

Schatzmeister:
E. Schering.

Bibliothekar:
R. Biedermann.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Martius	H. Landolt
G. Krämer	P. Griess
C. Sarnow	C. Schorlemmer
L. Kunheim	A. Baeyer
A. Behringer	A. Ladenburg.

Zwischen Hrn. Ladenburg und Hrn. C. Gundelach, welche mit Stimmengleichheit aus der Wahl hervorgingen, entschied das Loos.

Mit der Revision des Jahresabschlusses und der Casse waren auf Aufforderung des Vorsitzenden schon im Anfange der Sitzung die HH. Th. Goldschmidt, C. Keferstein und H. Trommsdorff von der Versammlung durch Acclamation betraut worden. Im Namen derselben ertheilt nunmehr nach vorgenommener Prüfung Hr. Th. Goldschmidt dem Hrn. Schatzmeister Decharge, worauf der Vorsitzende demselben für seine sorgfältige Verwaltung den Dank der Gesellschaft ausspricht.

Digitized by Google

Jahres-
der Kasse der Deutschen

Einnahmen.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Baare Kasse am 14. December 1873	953	14	—			
Verkaufte Thlr. 750. Nom. Preuss. Staatsanleihe (zur Einlösung gekommen)	750	—	—	1703	14	—
Eingegangene Beiträge.						
a) Lebenslängliche Beiträge.						
Herr H. Carrington Bolton, New-York	50	—	—			
- Dr. Brüning, Frankfurt a./M.	66	20	—			
- Dr. E. Lucius, Frankfurt a./M.	66	20	—			
- Fritz Schickendanz, Pilciar	66	20	—			
- Wm. Carleton, Manchester	66	20	—			
	316	20	—			
b) Jährliche Beiträge	4275	14	—	4592	4	—
Eingegangene Zinsen	.	.	.	82	16	9
Summa	.	.	.	6378	4	9

Vermögensstand am 19. December 1874.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Baare Kasse	.	.	.	689	25	6
Forderungen.						
Restirende Beiträge, abzüglich noch zu zahlender Correspondenzen	.	.	.	991	23	—
Summa	.	.	.	1681	18	6

Digitized by Google

Abschluss
Chemischen Gesellschaft pro 1874.

Ausgaben.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Drucksachen.						
Rechnung der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung	.	.	.	3520	10	6
Portoauslagen der Buchhandlung	.	.	.	851	17	9
Redactionshonorar	.	.	.	300	—	—
Correspondenzen	.	.	.	318	11	—
Auslagen für die Bibliothek	.	.	.	98	1	—
Diverse Unkosten.						
Portokosten des Secretariats, Schatzmeisters und Redacteurs	115	11	6			
Drucksachen, Circulaire, Schreibegebühren u. s. w.	268	20	—			
Kosten des Registers pro 1873 und diverse andere Ausgaben	215	27	6	599	29	—
Baare Kasse am 19. December 1874.	.	.	.	689	25	6
Summa	.	.	.	6378	4	9

Digitized by Google

Der Hr. Schatzmeister giebt schliesslich noch der Hoffnung Ausdruck, dass ihm die Mitglieder der Gesellschaft durch pünktliche Einsendung der Beiträge sein Amt möglichst erleichtern möchten. Er erinnerte daran, dass die Zahlungen *pränumerando* für das laufende Vereinsjahr zu leisten seien, und dass die Buchhandlung die Versendung der Berichte an Diejenigen sistiren werde, welche Mitte Februar mit der Zahlung der Subscription noch im Rückstande sein würden.

Hr. Th. Goldschmidt sprach darauf im Namen der Gesellschaft dem scheidenden Präsidenten Hrn. Rammelberg Dank für die förderliche Leitung der Gesellschaft aus. Hr. Trommsdorff schloss sich als auswärtiges Mitglied dieser Kundgebung an und betont dabei dass er in den Berichten stets den Beweis einer für die Wissenschaft im hohen Grade förderlichen Vereinsthätigkeit gefunden habe.

Indem der Vorsitzende diesen Dank für den abwesenden Präsidenten in Empfang nahm, forderte er die Gesellschaft auf ihre Wünsche für eine baldige vollständige Genesung desselben anzureihen.

Dieses geschah durch Acclamation.

Der Vorsitzende schloss darauf die Sitzung um $9\frac{1}{2}$ Uhr.

Digitized by Google

Autoren-Register.

A.

Abel, C. D., s. u. Pat. 1033.

Abel, F. A., und Noble, Ueber die Explosion des Pulvers 1451.

Adrian, G. H., Dendritische Flecken auf Papier 825.

Aeby, C., Ueber die Constitution des Knochenphosphats 555.

de Aguiar, A., Ueb. einige Abkömmlinge d. α- u. β-Diamidonaphtalins 306.

Alexander, A., und Wright, J. R., s. u. Pat. 659.

Alleyne, s. u. Pat. 828.

Amato, D., Darstellung von Allophansäureäther 81.

— u. Cannizzaro, St., Ueber die Wirkg. von Jodwasserstoff auf Santonsäure und über Metasantonin 1103.

Ambühl, G., u. Wurster, C., Ueber isomere Dinitrobenzoësäuren u. ihren Zusammenhang mit den Phenylendiaminen 213.

Ananoff, J., u. Michaelis, A., Ueb. aromatische Phosphorverbindungen 1688.

Annaheim, J., Ueber Nitrooxysulfobenzidanilid u. Diamidooxysulfobenzid 436.

Argall, J., s. u. Pat. 1464.

Armstrong, H. E., Ueber die Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäureäther u. andere Aethylsalze 129. Ueber die Einwirkung des ameisensauren Na auf benzoldisulfonsaur. K 406. Ueb. Naphtylsulfide 407. Ueb. die Stellung der Sulfogruppe in der Phenolparasulfonsäure 925.

Armstrong, H. E., u. Brown, J. D., Ueb. d. Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Schwefelsäure 923. Ueber die Zersetzung d. Dichlornitrophenols beim Erwärmen 926. 1025. Haloïdabkömmlinge der Nitrophenolsäuren 1025.

— u. Field, Ueber Steinkohlentheerkresol 406. Steinkohlentheerkresole und einige Abkömmlinge von Parakresol 1023.

— u. Pike, W. H., Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen 1024.

— u. Prevost, Ueber die Darstellung der Haloïdderivate der Nitrophenolsulfonsäuren 404. Bromphenol aus Bromanilin 405. Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Br und Cl 922.

Aronheim, B., Ueb. das Vorkommen von Allylalkohol unter den Produkten der trocknen Destillation des Holzes 1381. Kurze Notiz in Betreff des Allylalkohols aus roh. Holzgeist 1618.

Arrott, A. R., s. u. Pat. 658.

Atterberg, A., Untersuchungen über Berylliumverbindungen 472.

Austen, Peter Townsend, Ueber einige neue Nitrodiphenylamine 1248.

B.

Baeyer, Adolf, Aldehyd und Benzol 1190. Nitrosobenzol und Nitrosonaphtalin 1638.

— u. Caro, H., Ueber die Einwirkung der salpetrig. Säur. auf Dimethylanilin 809. Ueber die Einwirkung der

Digitized by Google

salpetrig. Säure auf Dimethylanilin u. über Nitrosophenol 963. Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten und Phtalsäure 968.
Bagley, T., s. u. Pat. 1031.
Baldi, A., del Torre, G., und Sestini, F., Untersuchung italienischer Weine 1294.
Baltzer, A., Interessantes Vorkommen von Kieselsäure auf der Insel Volcano 1740.
Bandrowski, E., Beitrag zur Constitution des Phenylbromäthyls 1016.
Bannow, A., Notiz üb. die Darstellung gasförmig. Jodwasserstoffsäure 1498.
Barbaglia, G. A., Beiträge zur Kenntniss d. Itacon-, Citracon- u. Mesaconsäure 465. Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Aceton 467. Ueber einige Derivate d. α-Phenylendiamins 1257.
Barbier, P. Einfluss der Hitze auf einige Kohlenwasserstoffe 1036. 1444. Ueber ein. Körper $C_{14}H_{12}S$ ebendas. Einfluss der Hitze auf Phenylxylol 1544. Versuche zur Synthese des Fluorens 1548. Kohlenwasserstoff aus Benzophenon durch Reduction mit Zinkstaub 1548. Untersuchungen über das Fluoren 1648.
Barnett, H. B., u. Stade, W. B. M., s. u. Pat. 827. 828.
Basarow, A., Ueber Fluoxyborsäure 823. Ueber die Fluorborsäure und ihre Salze 1121.
Bateson, S. S., s. u. Pat. 193.
Bauer, A., Ueb. den Ammoniak-Sodaprocess 272. Zur Berichtigung 709.
Baumann, E., Weitere Beiträge zur Bildung der Methylhydantoïnsäure 237. Ueber eine Synthese des Dicyandiamidins 446. Ueber eine Verbindung von Sarkosin und Guanidin 1151. Ueb. Sarkosinharnsäure 1152. Ueber Dicyandiamidin 1766.
— und Hoppe-Seyler, F., Ueber Methylhydantoïnsäure 34.
Baumhauer, H., Ueb. die Verdichtung bei der Bildung einfacher fester od. flüssiger Verbindungen 1681.
Baumstark, F., Zwei pathologische Harnfarbstoffe 1170. Eigenthümliche Bildung einer Aethylidenverbindung 1172.
Bayne u. Neison, Notiz üb. Ipomansäure 826.
Béchamp, A., Proteïnkörper verschiedener Abkunft 120. Umsetzungsprodukte der Hefe 361. Bereitung des Blutfarbstoffs 595.
Beckett, G. H., u. Wright, C. R. A., Einwirkung organischer Säuren und Wasserstoffsalze derselben auf natürliche Alkaloïde 1651.
Becquerel, Elektro-chemische Phänomene 1443. Einwirkung verschiedener Farbstoffe auf die Lichtempfindlichkeit von AgBr und AgJ 1449.
Behr, Arno, u. van Dorp, W. A., Zur Constitution des Anthracens 16. Ueber die Einwirkung von Bleioxyd auf Phenol bei höher. Temperaturen 398. Ueberführung von β-Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon 578.
Behrens, H., Ueb. Krystallwachsthum 1540.
Beilstein, F., und Kurbatow, A., Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechend. Chlorphenolen und Chlorbenzoësäuren 487. Ueber Einwirkung von J auf Chlorphenylsulfoharnstoff 730. 1650. Ueb. den Zusammenhang substituirt. Benzole und Phenole 1395. Metachloranilin aus Dinitrobenzol 1456. Ueb. gechlortes Phenylsenföl und dessen Derivate 1489. Ueber isomere Dichlorbenzole 1759.
Békétoff, N., Ueber die Einwirkung von H auf Silbernitrat 1794.
Le Bel, Verfahren zur Bereitung von activem Amylalkohol 824.
— u. Henninger, Ueber verbesserte Apparate zur fractionirten Destillation 1039. 1084.
Bell, Chichester A., Einwirkung

Digitized by Google

von Reductionsmitteln auf Nitrobenzanilid 497. Ueb. die Einwirkung reducirender Mittel auf Benzonitranilin und Benzonitrotoluidin 1504.

Bellamy, F., und Lechartier, G., Ueber Gährung von Früchten 1645.

Belli, L., Erlenmeyer, E., und Sigel, O., Ueber die Oxydation von Buttersäure, Caprons., Bernsteins. u. Oxals. durch Salpetersäure 696.

Belucci, G., Verhalten von Calciumcarbonat und Schwefel bei Digestion mit Wasser 819.

Benedikt, Rud., Zur Kenntniss des Phloroglucins 445. Ueber einige Salze der Borsäure 700.

Bennett, W. B. G., u. Watt, J. C., s. u. Pat. 195.

Bergeret u. Mayençon, Ueber Auffindung von Blei in Wasser 262. Nachweis von Arsen 1444.

Berglund, E., Doppelsalze d. schwefligen Säure 469.

Berndsen und Limpricht, Ueber Amidosulfobenzolsäure 1351.

Berthelot, Ueber Titrationen mit Kaliumpermanganat 122. Ueber die Wärmetönung bei Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 123. 188. 190. Thermische Constanten des zweiten krystallisirten Schwefelsäurehydrats 482. Ueber die Wärmetönungen beim Verdünnen von Salpetersäure 592. Ueber Wärmeconstanten und Bildungswärme der Cyanverbindungen 656. Berechnung der mit einer Kältemischung zu erzielend. Minimaltemperatur 735. Thermische Constanten der Schwefelverbindungen ebendas. 737. Ueb. den Wärmeeffect bei Auflösung eines wasserfreien Salzes in Wasser 1035. Wärmetönungen bei Krystallisation, Fällung und Verdünnung 1040. Ueber Carbonyle 1647. Ueber die behutsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe 1798.

— u. Jungfleisch, Thermische Untersuchungen über die verschiedenen Weinsäuren 481.

Berthold, H. E., und Engler, C., Darstellung und Eigenschaften des Triphenylbenzols 1123.

Besana, C., Verbrennungsanalyse schwerflücht. Kohlenwasserstoffe 591.

Bethell, H., s. u. Pat. 1028.

Bethge, H., und Engler, C., Ueber verschied. Derivate des Acetophenonalkohols und einiger anderen Ketonalkohole 1125.

Biedermann, Rud., Ueber Aethenyldiphenyldiamin 539. Ueb. d. Ersetzbarkeit der Amidogruppe durch Hydroxyl in Nitraminen 1531.

— u. Ledoux, β-Phenylendiamin und Derivate 1531.

— u. Remmers, Ludw., Bromnitronaphtol 538.

— u. Römer, H., Bericht über den chemischen Theil d. 47. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Breslau 1523.

Billeter, O., Ueb. Rhodanphenyl 1753.

Bindschedler, R., und Weith, W., Ueber eine neue Bildungsweise der Phtalsäure 1106.

Birch, W., s. u. Pat. 1032.

Bischof, s. u. Pat. 1464.

Bischoff, C., Ueber die dem Stenhouse'schen Körper verwandten Verbindungen. Urethanabkömmlinge 628. Ueb. die Verbindungen der Urethane mit den Aldehyden 1078.

Blochmann, R., Bestimmung des Acetylens in Gasgemischen und Zusammensetzung des Acetylenkupfers 274.

Blomstrand, C. W., Correspondenz aus Lund 469.

Blondlot, Ueber die Färbung des schwarzen Phosphors 656.

Blumenthal, M., Ueb. Acenaphtylen 1092.

Blyth, F. D., und Southby, A. G., s. u. Pat. 602.

Böhringer, A., und Wallach, O.,

Digitized by Google

Methode zur Darstellung O-freier Basen 1782.
Böttger, Untersuchg. von Wasser auf seine Trinkbarkeit 1536. Vorschrift, um Natrium mit metallisch. Oberfläche aufzubewahren ebendas. Gewinng. v. Gold aus goldarmen Bädern 1537. Eigenschaften eines galvanisch. Nickelüberzuges ebendas.
Böttinger, C., Beitrag zur Kenntniss des Zusammenhanges zwischen Bi- u. Triderivaten des Benzols 1778.
Boivin, E., u. Loisseau, D., Ueber Reduction von Fehling'scher Lösung mit destillirt. Wasser 1790.
Bolton, F. J., und Webber, C. E., s. u. P. 1655.
Bonné, Jul., Benzoylacetessigsäureester 689.
— und Goldenberg, Herm., Silberbiuret 287.
Bonneville, H. A., s. u. P. 602. 1467.
Bouchardat, Ueber die bei verschied. Gährungsprocessen auftretenden Alkohole 657.
Boucherie, Gerbsaures Eisenoxydul zum Injiciren von Holz 262.
Bouquet de la Grye, Verfahren zum Graviren auf Kupfer 822.
Bourgoin, E., Tri- u. Tetrabrombernsteinsäure, Löslichkeit der Bernsteins. in Wasser 187. Tribrombernsteins. 654. Ueb. Bibrommaleïnsäure 1039. Verfahren zur Reindarstellg. des Cerebrins ebendas. Tetrabromacetylen 1644. Einwirkung des Chlors auf Acetylenperbromid 1795.
Boussingault, Ueber die Veränderg. des Eisens bei Verwandlg. in Cementstahl 821.
Boutin, A., Gehalt der Amaranthusarten an Kaliumnitrat 190.
Brackebusch, E., Ueber Nitroverbindungen aus der Allylreihe 225.
Brackebusch, Fr., und Post, Jul., Ueber substituirte Phenolsulfosäuren 163. Ueber Brom- u. Jodnitrosulfophenol aus sog. Orthonitrophenol 167.
Brackebusch, H., Bemerkung 1335.
Braun, Ferd., Ueber die galvanische Leitungsfähigkeit geschmolz. Salze 958.
Brefeld, Oscar, Untersuchung über Alkoholgährung 281. Bemerkungen zu der Mittheilung von M. Traube: „Ueber das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien" 1067.
Bridget, W. G., u. Hutchison, D., s. u. Pat. 1553.
Brookes, A. G., s. u. Pat. 1035.
Brown, A., s. u. Pat. 195.
Brown, Crum, u. Letts, E. A., Ueb. ein Additionsproduct der Bromessigsäure mit Methylsulfid und seine Abkömmlinge 695.
Brown, J., s. u. Pat. 195.
Brown, J. D., u. Armstrong, H. E., Ueb. das Verhalt. des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Schwefelsäure 923. Ueb. die Zersetzung des Dichlornitrophenols b. Erwärmen 926. 1025. Haloïdabkömmlinge der Nitrophenolsäuren 1025.
Brown, T., s. u. Pat. 1658.
Brückner, A., Ueb. einige Nitroderivate des Sulfocarbanilids 1234.
Buchanan, J., s. u. Pat. 1657.
Buchanan, J. Y., Ueber Seewassereis 1457.
Büchner, C., Notiz üb. Schwefelsäurefabrikation 1665.
Büchner, E., Ueber Ultramarin 989.
Bunte, Hans, Zur Constitution der unterschwefligen Säure 646.
Burfitt, C., s. u. Pat. 1552.
Busch, Ueber Jodnitrophenole 461.
Buttlerow, A., Ueb. die Identität der Pinalinsäure mit Trimethylessigs. 728. Chem. Constitut. des Pinakolins 729. Ueb. die Verbindungen C_2H_4BrJ 1456. Ueb. das Dimethylisobutylcarbinol 1457.
Byasson, H., Ueb. die Verbindung von Albumin mit Chloral 362.

C.

Cailliot, Pimarsäure 484.

Digitized by Google

Cannizzaro, St., u. Amato, Ueber die Wirkung von Jodwasserstoff auf Santonsäure u. üb. Metasantonin 1103.
Carius, L., Oxydation des Ammoniaks durch Ozon 1481.
— u. Fronmüller, C., Ueber Darstellung von Thalliumtriäthyl 302.
Carnot, Ad., Ein Lager von Wismutherzen 187. 1452. 1541. Wolframmineralien a. d. Gruben von Meymac 1543.
Caro, H., u. Baeyer, Ad., Ueb. die Einwirkg. der Salpetrigsäure auf Dimethylanilin 809. Ueb. die Einwirkg. der Salpetrigsäure auf Dimethylanilin u. üb. Nitrosophenol 963. Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten u. Phtalsäure 968.
Casbay, J. R., s. u. Pat. 133.
Cattel, T., s. u. Pat. 1553.
Cazeneuve, Ueb. eine neue N-haltige Substanz des Organismus 952. Reindarstellung des Hämatins 1445. Ueb. Pterocarpin 1798.
Champion, G., Verfahren zur Bereitg. von Salpetersäureäthern 657.
Chapman, A., s. u. Pat. 827.
Chappel, P., s. u. Pat. 1656.
Chatelier, A., Kieselsäure u. Thonerde in colloïdaler Lösung 654.
Chautard, Veränderungen im Absorptionsspectrum des Chlorophylls 262.
Chrustschoff, P., Beiträge z. Kenntniss des Aethylphenols u. der Aethylbenzolsulfonsäuren 1165. Ueb. gemischte Sulfone 1167.
Church, A. H., Vorkommen von Aluminium in einigen Kryptogamen 1460. Wirkg. von Baryt auf Nelkenöl 1550. Zusammensetzung des Autunits 1653.
Claisen, L., Beiträge zur Kenntniss des Mesityloxyds u. des Phorons 1168.
Clark, A. M., s. u. Pat. 602. 1030. 1655.
Claus, Ad., Mittheilungen aus dem Universitätslaborat. zu Freiburg i. Br. 226 (Zur Kenntniss der Harnsäuregruppe 226. Ueb. Thioprussiamsäuren 233. Ueb. Sulfoharnstoff 235).
Clermont, A., Trichloracetylharnstoff 594.
Clifford, W. K., Allgemeine Gleichungen für chemische Reactionen 1652.
Cloëz, Ueb. beim Auflösen von Gusseisen in Säuren entstehende Kohlenwasserstoffe 823.
Cobley, T., s. u. Pat. 1028.
Cockshott, R., s. u. Pat. 1553.
Conrad, Spaltung von Acetessigester unter dem Einfluss der Wärme 688. Acetobernsteinsäureester 689. 892.
— u. Goldenberg, Einwirkung von CO_2 und Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester 689.
de Coppet, Wärmeentwicklung von trocknem Natriumsulfat mit Wasser 1448.
Corbetta, P., u. Körner, W., Notizen üb. zwei neue Abkömmlinge der Phloretinsäure u. üb. die Constitution der Letzteren 1731.
Cossa, A., Entfärbg. von Chlorophylllösung durch Magnesiumlicht 358. Verhalten von Calciumcarbonat und Schwefel bei Digestion mit Wasser 360. Mineralogisch-chemische Untersuchung eines Olivinfels 1296.
Cotton, T. H., s. u. Pat. 1032.
Cox, J. u. S., s. u. Pat. 1466.
Crampton, T. R., s. u. Pat. 194.
Crolas, Darstellg. von reinem reducirten Eisen 597.
Croullebois, Dampfdichtebestimmg. des flüssig. Phosphorwasserstoffs 262.
Cunerth, O., Ueb. ein neues Nitrotoluidin 643.
Curror, D., u. Dewar, J., s. u. Pat. 1032.

D.

Dale, J., s. u. Pat. 192.
Dale, R. S., u. Schorlemmer, C., Ueb. das Suberon 806. 1025.
Davies, J. P., s. u. Pat. 827.
Davies, S. L., Restitution verbrannten Stahls 1026.
Deacon, H., s. u. Pat. 1030. 1552.

Digitized by Google

Debray, H., Ueber Arsenomolybdänsäuren 819.
— u. Deville, Merkwürdige Eigenschaften gefällten Rhodiums 1038.
v. Dechend, F., Vorläufige Mittheilg. über Selenbenzamid 1273.
Deere, J., s. u. Pat. 600.
Déherain, P. P., u. Moissan, H., Ueber die Respirationserscheinungen der Pflanzenblätter 656.
Deiss, A., s u. Pat. 658.
Delachanal u. Mermet, Analyse eines Darmsteins des Störs 1039.
Demole, Eugen, Ueb. das Oxäthentoluidin 635. Neue Methode zur Darstellg. d. Glycols 641. 1567. Ueb. Nitrobutan 709. 790. Zur Frage der Umlagerungen in der aromatischen Reihe 1436. Berichtigung 1567.
Denne, T. J., u. Hentschel, A., s. u. Pat. 602.
Deville u. Debray, Merkwürd. Eigenschaften gefällten Rhodiums 1038.
Dewar, J., u. Curror, D., s. u. Pat. 1032.
— u. M'Kendrick, Physiologische Wirkung der Chinolin- u. Pyridinbasen 1458.
Dianin, Ueb. die Einwirkg. von Eisenchlorid auf die isomeren Naphtole 125. 487.
Dieckmann, A., u. Jannasch, Paul, Ueber Aethyltoluol 1513.
Ditte, A., Zersetzung einiger Salze durch Wasser 1549. 1644. 1789.
Dittler, Aug., u. Liebermann, C., Ueb. isomere Nitroacetnaphtalide 240.
van Dorp, W. A., u. Behr, Arno, Zur Constitution des Anthracens 16. Ueb. die Einwirkg. von Bleioxyd auf Phenol bei höherer Temperatur 398. Ueberführung von β-Benzoylbenzoësäure in Anthrachinon 578.
Dougall, J. Mc., s. u. Pat. 744. 1467.
Drevet, J., s. u. Pat. 661.
Dreyfus, C., s. u. Pat. 195.
Drummond, D., u. Stroudley, W., s. u. Pat. 1299.
Duclaux, Quantitat. Bestimmung des Alkohols in alkoholisch. Flüssigkeiten 596. Neues Mineral aus der Prov. Lerida 821.
Duffaud, L., u. Frear, W. H., s. u. Pat. 744.
Dufrené, H. A., s. u. Pat. 194. 660.
Duncan, A. C. u. A., s. u. Pat. 662.
Dunn, F. W., u. Prangley, O., s. u. Pat. 1467.
Dupré, Apparat zur Gasanalyse 1446. Ueb. den alkaloïdartigen Körper im Organismus 1491.
Durand-Claye, Wasseranalysen des Canals von Suez 1036.

E.

Ebell, P., Ueb. isomer. Mononitrobenzonaphtylamide u. ihr verschieden. Verhalt. gegen Wasserstoff 1317.
Ehrlich, L., Benzylacetessigester 690, Acetmalonsäureester 892.
Engel, Ueb. den festen Arsenwasserstoff Wiederhold's 121. Einige Reactionen des Kreatins 951. Oxaminsäure aus Glycocoll 1547.
Engelbrecht, A., Ueb. α-Parachlorsulfitoluol u. Nitro- u. Amidoparachlortoluole 796.
Engler, C., und Berthold, H. E., Darstellg. u. Eigenschaften des Triphenylbenzols 1123.
— u. Bethge, H., Ueb. verschiedene Derivate des Acetophenonalkohols und einiger anderen Ketonalkohole 1125.
Erlenmeyer, E., Ueb. die relative Constitut. d. Diazoverbindungen 1110.
—, Belli, S., u. Sigel, O., Ueber die Oxydation von Buttersäure, Caprons., Bernsteins. u. Oxals. durch Salpeters. 696.
— u. Kriechbaumer, A., Ueb. die Darstellg. des Methyläthers 699.
— u. Sigel, O., Ueb. Amidocaprylsäure und Hydroxycaprylsäure 697. Ueber das Nitril und das Amid der Hydroxycaprylsäure u. das Amid der

Digitized by Google

Amidocaprylsäure 1108. Ueber ein wahres Leucinsäurenitril und die daraus entstehende Leucinsäure 1109.
Etti, Carl, Ueb. das Bixin 446.

F.

Fairlie, R. F., s. u. Pat. 1028.
Fassbender u. Rörsch, Mittheilung üb. einen alkaloïdartig. Körper im menschlich. Organismns 1064.
Faust, A., u. Homeyer, J., Ueber Eucalyptol 63. Ueb. Wurmsamenöl u. Cynen 1427. Ueb. Eucalyptusöl 1429.
Favre, Ueb. Absorptionswärme von H durch Pd u. Platinschwarz 737.
— u. Roche, F., Electrolyse der neutral. u. saur. kohlensaur. Alkalien 950.
Field u. Armstrong, H. E., Ueber Steinkohlentheerkresol 406. Steinkohlentheerkresol u. einige Abkömmlinge von Parakresol 1023.
Fileti u. Paternò, E., Ueb. Derivate der Cuminsäure 81.
Filhol, E., Verhalt. von Chlorophyllösungen zu Säuren 1543.
Fischer, E., Ueb. Fluorescein u. das Phtalein des Orcins 1211.
Fischer, Otto, Einwirkg. von Chloral u. Aldehyd auf Toluol 1191.
Fittica, F., Ueb. das aus normal. Propylbromür u. krystallinisch. Bromtoluol dargestellt. synthet. Cymol 323. Ueb. eine fünfte Oxytoluylsäure 927. Ueb. isomere Nitrotoluylsäuren, Azotoluylsäuren u. eine zweite Cymolsulfosäure 1357, 1528.
Fittig, Rudolph, Das dem Dinitrobenzol entsprech. dritte Nitrophenol 189. Ueb. die Umwandlg. der Diazonitrobenzole in Nitrophenole 280.
— u. Mager, Ernst, Beiträge zur Entscheidg. der Stellungsfrage in der aromatisch. Gruppe 1175.
— u. Mielck, Bertram, Ueb. die Constitut. der Terebinsäure 649.
Flawitzky, F., Darstellg. des Pseudopropylalkohols 1650.
Flight, Analyse einiger antiker Kupfer- u. Bronzegegenstände 1460.
— u. Maskelyne, Ueb. die diamantführenden Gesteine Südafrikas 1026.
Foley, J., s. u. Pat. 1029.
de Fontenay, H., Ueb. ägyptisches Blau 595.
Fordos, Verhalt. von Blei zu Salzlösungen 654.
Forst, C., u. Zincke, Th., Untersuchungen üb. Körper der Hydrobenzoïnreihe 1708.
Forster, Carl, Darstellg. von Mercuridphenylammonchlorür u. Einwirkg. auf substit. Thioharnstoffe 294.
Franchimont, A. P. N., Ueb. die Einwirkg. des Phosphorpentachlorids auf Natriumalkoholat 215. Ueb. ein Anhydrid der Citronensäure 216. Zur Darstellg. der Malonsäure ebendas.
Frank, Versuche zur künstlich. Darstellg. von Kieserit u. Thenardit 1539.
Frear, W. H., u. Duffaud, L., s. u. Pat. 744.
Fromlin, R. J., s. u. Pat. 1554.
Frerichs, Fr., Ueb. Thihydro-, Dithio- u. Bromthihydrobenzoësäure 792. Zur Kenntniss des Lanthans u. Didyms 798. Trennung des Bariums von Strontium, Calcium u. Magnesium durch neutral. chroms. Kalium 800.
Fricke, A., Ueb. Amidobenzonitrile 1321.
Friedel, Ch., Ueb. die Constitut. des Pinakolins 122. Ueb. Hexachlortitan 187. Ueb. Ebelman's Zweifach-Chlortitan 264. Verhalt. von Aluminiumsulfat zu Fluorcalcium 265. 1446. Ueb. Bromjodäthylen 655. 1447. Ueb. Jodäthyliden 823. Einfluss d. Wassers auf Achat 1446.
— u. Guérin, J., Ueb. Ebelman's Titanchlorür 1645.
Fronmüller, C., u. Carius, L., Ueb. Darstellg. von Thalliumtriäthyl 302.
Fuchs, A., u. Wreden, F., Analysen von Mineralwassern u. Salz aus Ciechocinek 1147.

Digitized by Google

G.

Gagarin, G., Ueb. die isomer. Verbindungn. von der Form. $C_2 H_4 Br J$ 733. 1456.

Garrigon, F., Ueb. die Schwefelwasser der Pyrenäen 1543.

Gatty, F. A., s. u. Pat. 741.

Gautier, Einwirkg. von $P_2 J_4$ auf AgCl 185. Ueb. durch Wärme nicht coagulirbares Eiweiss 952. Untersuchung einer Fibrin-Kochsalzlösung 1450. Ueb. einen der Saccharose isomer. Körper 1549.

Gérardin, A., Ueb. den O-Gehalt des Wassers artesisch. Brunnen 951.

v. Gerichten, H., Notizen üb. die Schwefelverbindungen des Selens 26.

Gerland, B. W., s. u. Pat. 660. 661.

Gernez, D., Ueb. Bildg. prismatisch. und octaëdrisch. Boraxkrystalle 123. Gleichzeitige Ausscheidung von octaëdrischen u. prismatischen Schwefelkrystallen aus einer Flüssigkeit 1449. Verhalt. einer grünen Lösung von Chromalaun 1792.

Gerstl, R., Correspondenzen aus London 129. 259. 363. 597. 739. 825. 1023. 1457. 1550. 1651. 1792.

Geuther, A., Zur Kenntniss des Nitroäthans 1620.

Giannetti u. Volta, Ozonerzeugung mittelst der Holtz'schen Elektrisirmaschine 1462.

Gibertini, D., Ueb. inficirt. Brunnenwasser 82.

Gill, W. E., s. u. Pat. 194.

Girard, Ch., Methyl-, Aethyl- u. Amyldiphenylamin 1790. Mittel dem Methylnitrat seine Explosionsfähigkeit zu nehmen 1797.

Gladstone u. Tribe, Einwirkg. des Cu-Zn-Elements auf Bromäthyl u. auf Olefine 364, auf Chloräthylen und Chloräthyliden 741.

Gnehm, R., Ueb. Derivate des Methyldiphenylamins 1399. 1747. Correspondenz aus Zürich 1740.

Godeffroy, R., Antimonchlorid als Reagens für Cäsiumsalze 375. Eine neue Eigenschaft des Glycerins 1566.

Göpner, C., Ueb. das Wesen des Bleichkalks 270.

Goldenberg, H., Untersuchg. einig. Benzoïnderivate 286.

— u. Bonné, Jul., Silberbiuret 287.

— u. Conrad, Einwirkg. von CO_2 u. Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester 689.

Goldstein, Oxydationsprodukt von Nitrophenol 374.

Golubeff, Dinitroazobenzoësäure 487. Einwirkg. von Jodäthyl auf azobenzoësaur. Silber 1651.

Gordon, L. D. B., s. u. Pat. 603.

Gorman, W., s. u. Pat. 132.

v. Gorup-Besanez, E., Leucin neben Asparagin in dem frisch. Saft der Wickenkeime 146. 569. Ueb. Ostruthin, ein. neuen krystallisirbar. Pflanzenbestandtheil 564. Erklärung 809. Ueb. das Vorkommen eines diastatischen u. peptonbildenden Ferments in den Wickensamen 1478.

Grabowski, Julij., Ueb. Dinaphtylmethan u. einige seiner Derivate 1605.

Grabowsky, H., Ueb. die Eigenschaften der normal. Sulfobuttersäure u. ihrer Salze 1650.

Gräbe, C., Ueb. Synthese des Phenanthrens aus Toluol 48. Ueb. das Verhalt. des Methyldiphenylamins gegen Hitze 49. Ueb. Diphenylensulfid u. Diphenylendisulfid 50. Ueber eine neue Bildungsweise des Diphenylenoxyds 396. Ueb. Chrysochinon 782. Ueb. die Reduction einiger aromatisch. Ketone durch HJ u. P 1623. Ueb. die Siedepunktsdifferenz zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen 1629.

Gramp, Friedr., Ueb. Affinitätsverhältnisse der Halogenmetallverbindungen 1721.

Grassi, E., Methode zur direct. Bestimmg. des Weinfarbstoffs 359.

Digitized by Google

Gray, J. W., s. u. Pat. 743.
Gréhant u. Modrzejewski, E., Zersetzg. von Albuminkörpern im luftleeren Raum 1451.
Grete, E. A., Ueber Metabromtoluol 795.
Griess, Peter, Ueb. die Einwirk. von Jodmethyl auf Diamidobenzoësäure 39. Ueb. die Einwirkg. der salpetrig. Säure auf Aethylanilin 218. Ueb. eine neue Bildungsweise des Benzkreatins 574. Ueb. die Einwirkg. von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoësäure 1223. Beiträge zur Kenntniss der Reductionsproducte der Nitrobenzoësäuren 1609. Notiz üb. Diazo-Amidoverbindungen 1618.
Grimaux, E., Synthetische Untersuchungen üb. Harnsäurederivate 121. Synthese eines Isomeren der Oxalursäure 191. Ueb. Tribrompyrotraubensäure 596. Ueb. Bromoxaform 736. Ueb. Einwirkg. von Br auf Methylacetat 738. Ureïde der Pyrotraubensäure 1541. 1790. 1797. Ueb. Laurostearin u. Myristin 1797.
Grodzki, M., u. Krämer, G., Mittheilungen über rohen und reinen Holzgeist 1492.
v. Grote, A., u. Tollens, B., Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure 1375.
Grove, C. E., Bequeme Darstellung von Chloräthyl 741.
Grubenmann, U., u. Wurster, C., Ueberführung des Dinitrobenzols in Dibrombenzol 416.
Guareschi, J., Ueberführung v. Benzamid in Benzylalkohol 1462. Ueber die Naphtalinverbindungen 1643.
Günsberg, Rud., Zur Kenntniss des Ammoniaksodaprocesses 644.
Guérin, J., u. Friedel, Ch., Ueber Ebelman's Titanchlorür 1645.
Guerout, A., Oxydation von Aethyläther mit gefällt. Kupferoxyd 1449.
Guignet, Ueber die Oxydationsprodukte des Terpentinöls mit Salpetersäure 1038.
Gustavson, Ueber Einwirkung v. Jodaluminium auf Chlorkohlenstoff 128. Darstellung von Jodäthyliden 731. 823. Salzanalysen der Sole des Genikal'schen Salzsees 1454.
Gutensohn, A., s. u. Pat. 1466.
Guyard, Mineralogische Mittheilungen 1039.

H.

Haarmann, Wilh., u. Tiemann, F., Ueber das Coniferin und seine Umwandlung in das aromatische Princip der Vanille 608.
Habermann, J., u. Hlasiwetz, H., Ueber das Gentianin 652.
Hahn, F., s. u. Pat. 1030.
Hall, L. B., Ueber Nitrosalicylsäuren 1320.
Hardy, E., Einwirkung von Brom auf Propyl- und Isobutylalkohol 1547.
Hargreaver, A. F., Spontane Entzündlichkeit von Holzkohle 363.
Hargreaves, J., u. Robinson, T., s. u. Pat. 660. 661. 829. 830. 1027. 1554. 1657.
Harrington, J., s. u. Pat. 1298.
Harrison, C. W., s. u. Pat. 1299. 1467. 1552.
Hartley, W. N., Ueber Jod- u. Bromkobalt 739. Ueber Spectral- u. Thermaleigenschaften gewiss. Salzlösungen 740. Farbe d. Kupferchlorides 1653.
Hartwig, F. C., Verbindungen d. Thalliums mit Alkoholradikalen 298.
Harvey, J., s. u. Pat. 662.
Haseltine, G., s. u. Pat. 195. 1466.
Hasenbach, W., Ueber Salpetersäureverluste bei der Fabrikation englischer Schwefelsäure 678.
Hasenclever, Robert, Ueber Deacon's Chlorbereitung 2.
Hatful, R., s. u. Pat. 1466.
Hatzfeld, A., Gerbsaures Eisenoxydul zum Injiciren von Holz 262.
Hausamann, O., Ueber die Bildung des rothen Schwefelquecksilbers 1746.

Digitized by Google

Hautefeuille, P., und Troost, L., Wasserstoffpalladium 480. Verbrennungswärme der verschiedenen Phosphorarten 482. Ueber die Verbindungen des Wasserstoffs mit Kalium und Natrium 593. Ueber das spec. Gew. des Hydrogeniums 596.

Hayduck, M., Ueber Orthoamidoparasulfotoluolsäure 552. 1353.

Heintz, Arn., Vorlesungsversuch zur Osmose 897.

Heintz, W., Bemerkungen zu der Mittheilung von N. Sokoloff u. P. Latschinoff über die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton 1518.

Hell, C., u. Lauber, E., Ueber eine einfache Bildung der Crotonsäure 560.

— u. Medinger, Emil, Ueber das Vorkommen u. die Zusammensetzung von Säuren im Rohpetroleum 1216.

— u. Wittekind, A., Synthese der Tetramethylbernsteinsäure 319.

Hemilian, Valerius, Ueber die Constitution d. isomeren Crotonsäuren 297.

Hemilian, W., Synthese des Triphenylmethans u. d. Methylphenyldiphenylmethans 1203.

Henderson, J., s. u. Pat. 600. 1533.

Henninger, A., Ueber die Reduction der mehratomigen Alkohole durch Ameisensäure 263. Correspondenzen aus Paris 119. 185. 261. 361. 480. 592. 653. 735. 819. 950. 1035. 1443. 1540. 1644. 1788. 1794.

— u. Le Bel, Ueber verbesserte Apparate zur fractionirten Destillation 1039. 1084.

v. Hennings, C., s. u. Pat. 1033.

Henry, Louis, Ueber die Diallylderivate 20. Ueber die Chlorhydrine oder die basischen Chlorüre der polyatomigen Alkohole 67. Ueber die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure mit den Allylverbindungen 409. Ueber das Lactid 753. Ueber die Additionsprodukte der unterbromigen Säure mit den Allylverbindungen und die dreifachen Glycerinderivate im Allgemeinen 757. Ueber die Chlorobrompropionsäure 758. Ueber die Darstellung d. acetylenartigen Kohlenwasserstoffe im Allgem. 759. Ueber das Radical Propargyl 761. Ueber Alkoholderivate des Chlorals 762. Ueber Acroleïnbibromid 1112. Ueber das Propylenmonochlorhydrin 1649. 1789.

Hensly, T. F., s. u. Pat. 1465.

Hentschel, A., u. Denne, T. J., s. u. Pat. 602.

Hepp, E., Ueber die Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromatisch. Kohlenwasserstoffen 1409. Ueber die Verbindung von Crotonchloral mit Benzol 1420.

Hesse, O., Bemerkungen über Opiumbasen 105.

Heumann, Karl, Bequemste Darstellungsweise des Kupferchlorürs 720. Veränderung des Zinnobers durch das Licht 750. Entschwefelung des Zinnobers bei niederer Temperatur 752. Ueber einige Verbindungen d. Schwefelquecksilbers 1388. Einwirkung des Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber 1390. Ueber die Verschlechterung der Farbe des Zinnobers verursacht durch Berührung mit Kupfer u. Messing 1486. Prioritätsreclamation, die Einwirkung v. Silbernitrat auf Kupfersulfür betreffend 1649.

v. Heyden, F., Antiseptische Eigenschaften der Salicylsäure 1525.

Hickson, S., s. u. Pat. 1296.

Higgin, J., s. u. Pat. 1298.

Hill, H. C., s. u. Pat. 134.

Hills, E., s. u. Pat. 1031.

Hinze, H., und Jehn, Carl, Ueber eine interessante Oxydation des metallischen Aluminiums 1498.

Hlasiwetz, H., Ueber das Oroselon 651. Ueber das Phloroglucinanhydrid 1332.

— u. Habermann, J., Ueber das Gentianin 652.

van 't Hoff, J., Beiträge zur Kennt-

Digitized by Google

niss der Cyanessigsäure 1382. Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure und Malonsäure 1571.
Hofmann, A. W., Zur Geschichte des Cörulignons 78. Synthese d. äther. Oels der *Cochlearia officinalis* 508. Ueber Crotonylsenföl 514. Ueber das ätherische Oel von *Tropäolum majus* 518. Ueber das ätherische Oel von *Nasturtium officinale* 520. Ueber Methylanilin 523. Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecül 526. Vorlesungsversuche 530. Phenylendiamin als Nebenprodukt der Anilinfabrikation 812. Noch ein Wort über die Entschwefelung des Phenylsenföls 814. 1020. Ueber Diphenylguanidin 947. Ueber das ätherische Oel von *Lepidium sativum* 1293. Ueber Tetraphenylmelamin 1736.
Homeyer, J., u. Faust, A., Ueber Eucalyptol 63. Ueb. Wurmsamenöl u. Cynen 1427. Ueb. Eucalyptusöl 1429.
Hoppe-Seyler, F., Einfache Darstellung von Harnfarbstoff aus Blutfarbstoff 1065.
— u. Baumann, E., Ueber Methylhydantoïnsäure 34.
Horton, T. R., s. u. Pat. 1029.
Hotz-Osterwald, Die Zerstörung der Codices und Palimpseste durch die modernen Gelehrten 1743.
Houghton, F. B., s. u. Pat. 1297.
Howard, D., Notiz über Aricin 1793.
Huch, E. H., s. u. Pat. 1467.
Hübner, H., Mittheilungen aus dem Göttinger Universitätslaborator. 461. 492. 1314. Verhalten des Stickstoffs im Diamidotoluol 465. Bemerkung zu der Mittheilung von H. E. Armstrong u. E. W. Prevost: „Ueber das Verhalten des bei 45° schmelz. Nitrophenols gegen Br u. Cl“ 1087.
Hughes, E. T., s. u. Pat. 658. 742.
Hunt, B., s. u. Pat. 1657.
Hunt, E., s. u. Pat. 1657.
Hutchison, D., u. Bridget, W. G., s. u. Pat. 1553.

J.

Jackson, Loring C., Ueb. einige neue organische Selenverbindungen 1277.
Jacobsen, F., s. u. Pat. 1466.
Jacobsen, Oscar, Condensation höherer Ketone 1430.
Jacquemin, Bestimmung der Alkalinität von Flüssigkeiten 657. Färben mit Chromsäure 1541. Unterscheidg. von KCy neben gelb. Blutlaugensalz bei toxicologischen Analysen 1799.
Jäger, Emil, Ueber eine Verbindung von Chloral mit Thymol 1197.
Jaffé, M., Ueb. einen neuen Bestandtheil des Hundeharns 1669. Ueber das Verhalten des Nitrotoluols im thierischen Organismus 1673.
Jannasch, Paul, Oxydation der aus flüssig. synthetisch. Dimethylbenzol erhalten. Orthotoluylsäure mit Chromsäure 110. Ueber eine neue Darstellungsweise des Durols 692.
— u. Dieckmann, A., Ueb. Aethyltoluol 1513.
Jannetaz, Wasserhaltige Kieselsäure 363.
Janovsky, J. V., Analyse eines Minerals von Orawicza 109.
Jaynor, A., s. u. Pat. 601.
Jean, F., Phosphorsäurebestimmung in Phosphaten 737. Ueb. Zersetzung von wolframsaurem u. molybdänsaur. Na durch Salmiak 820.
Jehn, Carl, Ueb. Fällung von Thonerde mittelst Borax 675.
— und Hinze, H., Ueber eine interessante Oxydation des metallischen Aluminiums 1498.
Jenner, R. F. L., s. u. Pat. 1032.
Jensen, P., s. u. Pat. 1031.
Jenssen, Fr., Ueber die Derivate der Paranitrotoluolsulfosäure 55.
Johnson, G. S., Ueber Albuminverbindungen 826.
Johnson, J. H., s. u. Pat. 742. 1298.
Jolly, L., u. Paquelin, C., Versuche über den Blutfarbstoff 1549.

Digitized by Google

Joubert, Versuche üb. Phosphorescenz 1038. Dampfspannungen des Phosphors ebendas.
Jungfleisch, Bildung von Traubensäure und inactiv. Weinsäure bei der fabrikmässig. Weinsäuregewinn. 186.
— u. Berthelot, Thermische Untersuchungen über die verschiedenen Weinsäuren 481.

K.

Kachler, J., Zur Kenntniss der Oxydationsprodukte des Camphers 1728.
Kade, R., Ueber die Spaltung der Dibenzyldisulfosäure 239.
Kämmerer, Hermann, Ein Vorlesungsversuch mit Kalium 170. Ueb. d. Darstellung von Cadmiumkrystallen 1724. Ueber einen compendiösen Gasentwicklungsapparat 1724. Ueber einen Ersatz der Wasserbäder 1727.
Kalischer, S., Ueb. einige japanesische Legirungen 1113.
Kanonnikow, Ueber die Darstellung d. Chloranhydride fetter Säuren 1650.
— u. Saytzeff, A., Ueber eine neue Synthese des secundären Butylalkohols 1650.
Kekulé, Aug., Ueber das Orthokresol und einige andere Körper der Orthoreihe 1006.
Kelvie, J. Mc., s. u. Pat. 745.
Kern, Apparat zum Verdichten der Gase 1454.
Kessel, Fr., Aethyl-Methyl-Carbinoläther 291.
Kingzett, C. T., Ozon ein Mitwirker bei der Oxydation ätherischer Oele 599. 1654.
Kirpitschew u. Mendelejew, Ueb. Zusammendrückbarkeit der Luft 486.
Klimenko, E., Ueber die Einwirkung des Silberoxyds auf den bichlorpropionsauren Aether 1405.
Klusemann, O., Ueber die Phenylenoxaminsäure 1261.
Knösel, Th., Mittheilung über Jodthalliumverbindungen 576. 893.
Knott, R., s. u. Pat. 1028.
Königs, W., Einwirkg. von Phosphorsuperchlorid auf Aethylendisulfonsäure 1163.
Körner, W., Studien zur Isomerie der aromatischen Verbindungen mit 6 Kohlenstoffen 1461.
— u. Corbetta, P., Notizen üb. zwei neue Abkömmlinge d. Phloretinsäure u. üb. die Constitution der Letzteren 1731.
Kolb, J., Ueber Bildung des Calciumsuperphosphats 594.
Konn, S. K., s. u. Pat. 1296.
Krämer, G., Ueber die Oxydationsdrodukte des Isobutylalkohols u. das aus dem sogen. Isobutylaldehyd entstehende Trichloraceton 252.
— u. Grodzki, M., Mittheilungen üb. rohen und reinen Holzgeist 1492.
Krafft, F., Ueber Thiobenzol und Thioanilin 384. 1164.
Král, Oelsäure als Brennmaterial 1535. Eisensalze im Dünndarm d. Menschen ebendas.
Kriechbaumer, A., u. Erlenmeyer, E., Ueber die Darstellung d. Methyläthers 699.
Kuhlberg, A., Correspondenzen aus St. Petersburg 125. 486. 728. 1454. 1650.
Kurbatow, A., und Beilstein, F., Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechend. Chlorphenolen u. Chlorbenzoësäuren 487. Ueber Einwirkung von J auf Chlorphenylsulfoharnstoff 730. 1650. Ueb. den Zusammenhang substituirt. Benzole und Phenole 1395. Metachloranilin aus Dinitrobenzol 1456. Ueb. gechlortes Phenylsenföl und dessen Derivate 1489. Ueb. isomere Dichlorbenzole 1759.

L.

Lackersteen, J. F., s. u. Pat. 1297.
Ladenburg, A., Ueber aromatische Siliciumverbindungen 387. Ueb. das

Digitized by Google

Mesitylen 1133. Zur Constitution des Benzols 1684.
Lagermarck, H., Ueber die drei isomeren Verbindungen C_3H_4BrJ 907.
Lake, W. R., s. u. Pat. 134. 601. 658. 660. 742. 1028. 1035.
de Lalande, Purpurin durch Oxydation von Alizarin 1545.
Landolt, Umgekehrte Flammen (Vorlesungsversuche) 1526.
Landolt, A., u. Weith, W., Synthese aromatisch. Säuren durch Entschwefelung der Senföle 1746.
Landrin, E., Untersuchung von Gypssorten 1450. Ueber die Ursachen des Erhärtens des Gypses 1544.
Langbein, Georg, Jodkalium aus Kupferjodür 765.
Larkin, H., Leighton, A., und White, W., s. u. Pat. 829.
Lasarenko, Ueber Ceten 125.
v. Lasaulx, Ueber Siegburgit 1539.
Latschinoff, P., und Sokoloff, N., Ueb. die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton 1384. Ueb. die Zersetzbarkeit d. freien Diacotonamins 1776.
Laubenheimer, Aug., Ueber die Einwirkung von alkoholisch. Kalilauge auf Dichlornitrobenzol 1600. Ueber Verhalten des Nitrobenzols gegen Chlor 1765.
Lauber, E., u. Hell, C., Ueb. eine einfache Bildungsweise der Crotonsäure 560.
Lecco, M. T., Ueber einen dem Magdalaroth analogen Farbstoff 1290.
— u. Meyer, V., Ueb. die Constitution des Salmiaks u. analog. Verbindungen 1747.
Lechartier, G., und Bellamy, F., Ueber Gährung von Früchten 1645.
Lecoq de Boisbaudran, Ueber die reciproke Umwandlung der beiden Chromalaune in Lösungen 1799.
Ledoux u. Biedermann, Rud., β-Phenylendiamin u. Derivate 1531.
Lee, J. A., s. u. Pat. 1656.
Leepton, S., Formel d. Alaune 1653.
Lermontoff, Julie, Ueber das Verhalten des Methylenjodids geg. einige Amine 1252. Ueber das Sulfocyanmethylen 1282.
Lescoeur, H., Untersuchung einiger übersaurer Salze 653.
Lettenmayer, Th., und Liebermann, C., Eigenthümlich. Vorkommen von Huminsäure 408.
Letts, E. A., und Brown, Crum, Ueb. ein Additionsprodukt der Bromessigsäure mit Methylsulfid und seine Abkömmlinge 695.
Ley u. Popoff, Ueb. Oxydat. der Oxysäuren der Fettreihe 732.
Liebermann, C., Ueb. die Einwirkg. der salpetrig. Säure auf Phenole 247. Synthese der Anthrachinonsulfosäure 805. Berichtigung 806. Ueb. die aus aromatisch. Oxyverbindungen u. Salpetrigsäure entstehend. Farbstoffe 1098. Ueb. Xylindeïn 1102. Erwiderung 1407.
— u. Dittler, Aug., Ueb. isomer. Nitroacetnaphtalide 240.
— u. Lettenmayer, Th., Eigenthümlich. Vorkommen von Huminsäure 408.
Limpricht, H., Mittheilungen aus dem Laborat. zu Greifswald 448. 552. 643. 718. 1349. 1392. Ueb. Nitrodiazoverbindungen 452. Verhalten von Amidosulfosäuren zu rauchend. Salpetersäure ebendas. Neue Methode zur Darstellg. der Amidosulfosäuren 1349.
— u. Berndsen, Ueb. Amidobenzolsäure 1351.
Linnemann, Ed., Beiträge zur Feststellg. der Lagerungsform. der Allylverbindungen u. der Acrylsäure 854.
Lippmann, E., Ueb. das Aethenyldiphenyldiamin 541. Ueb. Aethyldiacetsäure 694. Ueb. das verschiedene Verhalt. von Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen 1773.
List, K., Erklärung 1017.

Digitized by Google

Liversidge, A., Neues Mineral von Neu-Caledonien 741.
Locher, J., u. Meyer, V., Untersuchungen üb. die Constitut. der Nitrolsäuren 670. Ueb. die Nitrolsäur. u. ihre Isomer. 786. Ueb. eine neue Bildungsweise der Aethylnitrolsäure 1137. Ueb. die Pseudonitrole 1506. 1613. Diagnose primär., secundär., u. tertiär. Alkohole u. Alkoholradicale durch Farbenreactionen 1510.
Lochhead, W., s. u. Pat. 659.
Lockyer, J. Norman, s. u. Pat. 1297.
Loiseau, D., u. Boivin, E., Reduction Fehling'scher Lösung mit destillirt. Wasser 1790.
Longley, R., s. u. Pat. 1298.
Lorberg, W., s. u. Pat. 828.
Lorenz, F., Ueb. das Metatoluidin 448. Darstellungsweise u. neue Verbindungen des Stilbens 1096.
Lorin, Diformin des Glycols 1038.
Lossen, W., Ueb. die Identität des Phenylcarbamidols mit dem Diphenylharnstoff 841.
Lunge, Ueb. die neuesten Fortschritte in der Sodafabrikation 1526.
Lussy, Robert, Ueb. einige Derivate des Tolylendiamins 1263.
Lyte, F. M., s. u. Pat. 1033.

M.

Macagno, J., Einfluss des Lichts auf die Vegetation 359. Methode zur volumetr. Glykosebestimmg. ebendas.
Mac Creath, David, Notiz üb. die Einwirk. von Säureanhydriden auf Guanidin 1739.
Mac Hugh, M., Ueb. die Darstellg. eines dinitrirt. Benzanilids u. sein Verhalt. gegen Reductionsmittel 1266.
Mac Ivor, R. W. E., Ueb. Dufrenoysit 1459.
Mackie, S. J., s. u. Pat. 741.
Mackis, F. J., s. u. Pat. 1552.
Mager, Ernst, u. Fittig, Rud., Beiträge zur Entscheidg. der Stellungsfrage in der aromatisch. Gruppe 1175.
Magnier, Ueb. Harnstoff- u. Harnsäurebestimmg. 484. Ueb. die Eisenmenge im Harn u. der Milch 1796.
Mallard, Einwirkg. von Schwefelsäure auf Blei 1446.
de Malortie u. Woods, J. E. T., s. u. Pat. 1296.
Maly, Richard, Ueb. die Entstehg. der Fleischmilchsäure (Paramilchs.) durch Gährung 1567.
Maquay, S. W., s. u. Pat. 1552.
Marignac, C., Ueb. Diffusion von Salzlösungen 822.
Marriott, W., s. u. Pat. 1030.
Martin, s. u. Pat. 1554.
Maschke, Ueb. Hämatoxilin 1525. Reaction auf Thonerde mit Morin 1537.
Maskelyne u. Flight, Ueb. die diamantführenden Gesteine Südafrikas 1026.
Mathias, C., u. Michaelis, A., Ueb. aromatische Phosphorverbindungen 1070.
Matthieu, E., u. Urbain, V., Ursache der Gerinng. des Blutes an der Luft 1545. 1546.
Maudet, Zusammensetzg. einig. Pflanzengewebe 119.
Maumené, Dichte des Zuckers 823. Formel des Kaliumpermanganats 1448. Auftreten von Dämpfen von Untersalpeters. beim Eindampfen des Zuckerrübensaftes 1544. Gasmessapparat 1795.
Mayençon u. Bergeret, Ueb. Auffindung von Blei in Wasser 262. Auffindung von Arsen 1444.
Mayer, Adolf, *Saccharomyces cerevisiae* u. der freie Sauerstoff 579.
Mazzara u. Paternò, E., Ueb. Bromphenol 81.
Medinger, Emil, u. Hell, Carl, Ueb. das Vorkommen u. die Zusammensetzg. von Säuren im Rohpetroleum 1216.
ter Meer, Edm., Ueb. die Verbindungen von Phenol mit Aldehyden 1200.

Digitized by Google

Meister, Lucius u. Brüning, s. u. Pat. 662.
Meister, O., Ueb. eine neue Methode der Seifenuntersuchg. 1742.
Meldola u. Tommasi, Einwirkg. von Trichloracetylchlorid auf Anilin 129. Einwirkg. von Trichloracetylchlorid auf Harnstoff 365.
Melsens, Künstliche Darstellg. entfärbender Kohle 1540.
Mendelejew, Ueb. das Zerspringen von Glasröhren 126. Ueb. das metrische System der Temperaturmessung ebendas. Ueb. d. Natur der Elemente 128. Verbesserte Quecksilber-Luftpumpe 731. Ueb. Siljeström's Versuche zur Ermittelung der Dichtigkeitsveränderungen verdünnter Gase 1339. Allgemeine Formel für Gase 1455.
— u. Kirpitschew, Ueb. Zusammendrückbarkeit der Luft 486.
Menschutkin, N., Ueb. Constitution der Parabansäure und Synthese ihrer Homologen 25. 128.
Mercadante, M., Erklärung des schädlichen Einflusses der Gerbsäure auf Pflanzen 1463.
Mermet u. Delachanal, Analyse eines Darmsteins des Störs 1039.
Metge, E., u. Vuibert, F. N. C., s. u. Pat. 1656.
Meunier, St., Troïlit 483.
Meyer, Victor, Ueb. die Aethylnitrolsäure 425. Verschiedene Mittheilungen 1308. Ueb. die isomer. Dibrombenzole 1560. Gefahr bei der Darstellg. von Nitroform 1744. Darstellg. von Dibromnitroäthan 1313.
— u. Lecco, M., Ueb. die Constitut. d. Salmiaks u. analog. Verbindungen 1747.
— u. Locher, J., Untersuchungen üb. die Constitut. der Nitrolsäuren 670. Ueb. die Nitrolsäur. u. ihre Isomer. 786. Ueb. eine neue Bildungsweise der Aethylnitrolsäure 1137. Ueb. die Pseudonitrole 1506. 1613. Diagnose primär., secundär. u. tertiär. Alkohole u. Alkoholradicale durch Farbenreactionen 1510.
Meyer, Victor, u. Nölting, E., Ueb. Brombenzolsulfosäure u. deren Derivate 1529.
— u. Tscherniak, J., Untersuchung. üb. die Substitution bei nitrirt. Fettkörpern 712.
Michaelis, A., Ueb. aromatische Phosphorverbindungen 6.
— u. Ananoff, A., Ueb. aromatische Phosphorverbindungen 1688.
— u. Mathias, C., Ueb. aromatische Phosphorverbindungen 1070.
— u. Schumann, O., Zur Constitut. der Bleikammerkrystalle 1075.
— u. Wagner, G., Zur Constitut. des Schwefligsäureäthyläthers 1073.
Micheá, P. P. F., s. u. Pat. 743.
Michler, W., Zur Kenntniss der Azoverbindungen 420. Ueb. die Ester der Marcaptane 1312.
Mielck, Bertram, u. Fittig, Rud., Ueb. d. Constitut. d. Terebinsäure 649.
Miescher, F., Das Protamin, eine neue organ. Base aus den Samenfäd. des Rheinlachses 376.
Miller, J., s. u. Pat. 132.
Millot, A., Ueb. die Bildg. löslich. Phosphate 656. Einige neue Phosphate des Eisens u. des Aluminiums 1446.
Mills, B. J. B., s. u. Pat. 132.
Mitscherlich, A., Methode der Elementaranalyse 1527. Ueb. den Verbrennungspunkt 1533.
Mixter, Wm. G., Zur Kenntniss der Abkömmlinge des Natriumessigäthers 499.
M'Kendrick u. Dewar, Physiologische Wirkg. der Chinolin- u. Pyridinbasen 1458.
Modrzejewsky, E., u. Gréhant, Zersetzg. der Albuminkörper im luftleeren Raum 1451.
Mohr, Friedr., Ueb. Alkoholgährung 1421.

Digitized by Google

Moissan, H., u. Déherain, P. P., Ueb. Respirationserscheinungen der Pflanzenblätter 656.
Monier, F., Eigenschaften der reinen Zuckerkohle 262.
Morfit, C., s. u. Pat. 601. 744.
Morgan, A., s. u. Pat. 1031.
Morgan, T. M., Paraffin im pennsylvanischen Steinöl 1793.
Morgan-Brown, W., s. u. Pat. 1027.
Moritz, J., Zur Gährungsfrage 156. Zur Abwehr 434.
Morse, H., Ueb. Benzoylamidophenole 1319.
Müller, Friedrich C. G., Ueb. die Diffusion von Gasen durch die Wandung der Seifenblasen 1401. 1762.
Müller, Jul., Ueb. das Vorkommen von Brenzkatechin in Kinderharn 1526.
Müller, W., Die Reduction der Metalloxyde durch H und die Anwendung derselben für die Unterscheidg. und quantitat. Bestimmg. der Metalle 1515.
Münch, Reinh., Ueb. Diisopropylketon u. Methylisopropylketon 1370.
Müncke, Rob., Ein Universalbrenner 284.
Müntz, Ueb. das Vorkommen von Zuckerarten in Pilzen 1788.
— u. Ramspacher, Tanninbestimmg. 1540.
Muir, M. M. P., Ueb. Perbromate 259. Neuseeländisch. Kaurigummi 827.
Mulder, E., Das Gesetz der multiplen Drehungen 1329. Zur Kenntniss des Cyanamids 1631.
— Smit, J. A. Roorda, Zur Kenntniss des Cyanamids. Methoden zur Entschweflung 1634.
Mundelius, Ueb. Methylanilinsulfosäure 1350.
Murdoch, H. H., s u. Pat. 1030. 1467.
Musculus, Nachweis von Harnstoff 124. Ueb. die lösliche Stärke 824.

N.

Nangle, W. C., s. u. Pat. 1552.
Naumann, Alex., Zur Geschichte des Einflusses der Temperatur auf die Wärmeentwicklg. bei chemischen Vorgängen 75. Zur Erklärg. von Siedepunktsverschiedenheiten metamerer Körper 173. Ueb. den Einfluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt 206. Dissociation des Kupfervitriols 1573.
Neison, E., Ueber Sebacinsäure 130. Destillat aus Ricinusölseife 599. Behandlg. von Ricinusöl mit Ueberschuss von Aetzkalihydrat 1025. Reinigung von Methylhexylcarbinol 1654.
— u. Bayne, Notiz üb. Ipomansäure 826.
Nencki, M., Ueb. einige Verbindungen des Aldehyds 158. Ueb. das Guanamin 775. Sulfoharnstoff-Oxalsäureäther 779. Ueb. die Guanidinderivate 1584. Ueb. die Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe u. üb. die Pankreasverdauung 1593.
Newton, W. E., s. u. Pat. 131. 743. 1034.
Nicholson, E. C., s. u. Pat. 1028.
Niederstadt, B., Estremadura-Phosphorit 107.
Nilson, L. F., Ueb. Verarbeitg. Selenschlamms 1719.
Noble u. Abel, F. A., Ueb. die Explosion des Pulvers 1451.
Noble, G., s. u. Pat. 1554.
Nölting, E., Ueb. aromatische Sulfosäuren 1308.
— u. Meyer, V., Ueber Brombenzolsulfosäure u. deren Derivate 1529.
— u. Wurster, C., Resorcin aus Dinitrobenzol 904. Zur Constitution einiger substituirter Benzole 1564.
Nordblad, J. A., Apparate zur Herstellung constant. u. lange dauernder Gasströme u. Heber mit constanter Ausflussgeschwindigkeit 479.
Nordenskiöld, A. E., Einfluss des Krystallwassers auf die Krystallform 475. Krystallform des Cerits 476.

Digitized by Google

O.

Oechsner u. Pabst, Verhalten von Ammoniak zu Aceton 485.

Oglialoro, A., Einwirkung von Brom auf Chloral 1461. Verbindung von Chloral mit Allylalkohol 1462.

— u. Paternò, E., Einwirkg. von H_2S u. P_2S_5 auf Chloral 80.

Oppenheim, A., u. Pfaff, S., Ueb. Quecksilberamide 623. Beiträge zur Kenntniss der Terpene 625. Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther 929.

— u. Salzmann, M., Der Siedepunkt des Glycerins 1622.

Osten, A., Ueber Abkömmlinge des Diphenyls 170.

Osterland, C., Zur Kenntniss der Malonsäure 1286.

Ostermayer, E., Ueb. einige Derivate des Phenanthrens 1089.

Owen, E. L., s. u. Pat. 134.

P.

Pabst u. Oechsner, Verhalten von Ammoniak zu Aceton 485.

Packard jun., E., s. u. Pat. 600.

Page, H., s. u. Pat. 1029.

Pagel, Ueber Orthotoluidinsulfosäure 1393. Ueb. die Diazoverbindung der Paramidoorthosulfotoluolsäure 1394.

Pahl, C. N., Ueb. pyrophosphorsaure Salze 478.

Paquelin, C., u. Jolly, L., Versuche über den Blutfarbstoff 1549.

Parker, J. F., u. Wade, A., s. u. Pat. 659.

Parkes, Ueb. Erniedrig. der Körperwärme durch Alkoholgenuss 261.

Parnell, E. A., Bemerkungen üb. den Gebrauch v. übermangansaur. Kalium in volumetrischen Analysen 1551.

Parodi, L., Gegenwärtiger Stand der sicilianischen Schwefelindustrie 358.

Partington, E., s. u. Pat. 194.

Paternò, E., Barytsalze der Camphocymolsulfosäure 81. Identität von Campho- u. Terebencymol 591. Ueb. Darstellung von Essigäther u. Jodäthyl 592.

Paternò u. Fileti, Ueb. Derivate der Cuminsäure 81.

— u. Mazzara, Ueb. Bromphenol 81.

— u. Oglialoro, Einwirkg. von H_2S u. P_2S_5 auf Chloral 80.

— u. Pisati, G., Specif. Gewicht u. Ausdehnung verschied. Kohlenwasserstoffe 82.

— u. Spica, Salze der Terebencymolsulfosäure 81.

Pavesi u. Rotondi, Analyse von Lapilli vom Ausbruch des Vesuv, eines Mineralwassers von San Colombo, Parabuxin, Bestimmg. von Gerbstoff 590. Kalkwasser als acidimetrisch. Reagens 591. 817. Einwirkg. von wässriger SO_2 auf Knochenpulver; Verhalten v. Magnesiumphosphat zu Ammoniaklösungen; Einwirkung CO_2-haltiger Tagwasser auf granitische Gesteine 818.

Pawlow, Ueb. das Dimethylisobutylcarbinol 729.

Paykull, S. R., Ranit, ein neues Mineral von Brewig 1334.

Payne, S. J., s. u. Pat. 131.

— u. Clarke, W., s. u. Pat. 828.

v. Pechmann, Ueb. Sulfotoluolsäuren 718.

Peitzsch, B., Ueb. die Einwirkg. von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff 896.

Peligot, Ueb. Entglasung des Glases 261.

Pellet, Ueb. Einwirkg. von Wasserstoff auf Silbernitrat 656.

Perkin, W. H., Propioncumarin und dessen Abkömmlinge 1653.

Perret, Ueb. Chininbestimmg. in der Chinarinde 735.

Personne, Verhalt. von Chloralhydrat beim Aufbewahren 484. Ueb. Chloralid 737.

Pertison, s. u. Pat. 1553.

Petersen, Theod., Zur Constitution der Benzolkörper 58.

Digitized by Google

Petersson, O., Molekularvolumina einiger Reihen von isomorph. Salzen 477.
Petitjean, T., s. u. Pat. 1034.
Petrieff, W., Ueb. die Dibrom- u. Dioxymalonsäuren 400.
Pfaff, S., u. Oppenheim, A., Ueb. Quecksilberamide 623. Beiträge zur Kenntniss der Terpene 625. Einwirkung des Chloroforms auf Natriumessigäther 929.
Phipson, Sulfocyansaures Ammoniak u. Sulfocyan 598.
Piccard, J., Ueb. die Constitution des Chrysins u. des Tectochrysins 888. Erklärung u. Ergänzung 1485. Ueb. Protamin, Guanin u. Sarkin als Bestandtheile des Lachsspermas 1714. Directe Synthese des Anthrachinons 1785.
Piccini, Aug., Bestimmung des specifischen Gewichtes 1641.
Pierre, Is., u. Puchot, Ueber das zweite Schwefelsäurehydrat 595.
Piesse, C. H., Löslichkeit von Chlorblei in Glycerin 599.
Pike, W. H., u. Armstrong, H. E., Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure auf organische Verbindungen 1024.
Pinner, A., Zersetzung des Dichlorallylens zu Acrylsäure 66. Ueb. eine Milchsäure der Allylreihe 250. Reduction der Trichlorangelactinsäure 589. Einwirkg. des Broms auf Aldehyd 1499.
Pisani, Turnerit u. Monazit 264.
Pisati, G., Ausdehnungscoëfficient des geschmolzenen Schwefels 361.
— u. Paternò, E., Specif. Gewicht u. Ausdehng. verschiedener Kohlenwasserstoffe 82.
v. d. Planitz, Hans, Einwirkg. von HCl auf Blei-Antimonlegirung. 1664.
Plascuda, H., Ueb. α- u. β-Benzoylbenzoësäure 986.
— u. Zincke, Th., Ueb. Derivate des Benzyltoluols und der Tolylphenylketone 982.
Player, J. H., s. u. Pat. 1032.
Pollacci, E., Nachweis von Jodsäure 81. Ueber Phenolreactionen 360. Verhalten von Calciumcarbonat und Schwefel bei Digestion mit Wasser 819. 1295. 1462.
Pollard, Schofield u. Butel, s. u. Pat. 661.
Ponomareff, Einwirkg. des Schwefelharnstoffs u. des Schwefelkohlenstoffs auf Silberharnstoff 821. Ueber das Pseudoschwefelcyan 1040. 1792.
Popoff u. Ley, Ueb. Oxydation der Oxysäuren der Fettsäurereihe 732.
Post, Jul., Zur Kenntniss der Constitution der substituirten Phenole 331. Vorläufige Mittheilungen 1322.
— u. Brackebusch, Fr., Ueb. substituirte Phenolsulfosäuren 163. Ueb. Brom- und Jodnitrosulfophenol aus sogen. Orthonitrophenol 167.
Potilizin, A., Ueber die gegenseitige Verdrängung der Halogene 733.
Pouchet, Oxydationsprodukte des Paraffins m. rauchender Salpeters. 1453.
Prangley, O., und Dunn, F. W., s. u. Pat. 1467.
Pratz, E., Analyse von Wasserproben des Aralsees 1454.
Prevost und Armstrong, H. E., Ueber die Darstellung der Haloïdderivate der Nitrophenolsulfonsäuren 404. Bromphenol aus Bromanilin 405. Ueb. das Verhalten des bei 45° schmelzenden Nitrophenols gegen Br und Cl 922.
Price, A. P., s. u. Pat. 1028.
Prince, A., s. u. Pat. 1297.
Procter, H. R., Reaction für Gerbsäure 598.
Proskauer, Bernhard, Ueb. Selencyanäthylen und Selencyanmethylen 1279.
Protherae, F. R. H., s. u. Pat. 661.
Prud'homme, Volumetrische Bestimmung der Gerbsäure 263.
Puchot und Pierre, Is., Ueber das zweite Schwefelsäurehydrat 595.

Digitized by Google

Purgotti, E., Analyse eines Säuerlings von Santo Gemini 80.

R.

Radominski, Ein Fluorphosphat des Ceriums 483.

Radulocoitsch, W., Ueber die Bildung d. Ozons b. d. Verbrennung 1454.

Radziejewski, S., und Salkowski, E., Bildung von Asparaginsäure bei der Pankreasverdauung 1050.

Radziszewski, Br., Ueber die Constitution des Phenylbromäthyls und der von ihm abgeleiteten Kohlenwasserstoffe 140.

— und A. Sokolowski, Ueber die Einwirkung von Schwefel auf benzoësaur. Barium 143.

Rammelsberg, C., Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen natürlicher Schwefel-, Arsen-, u. Schwefelarsenverbindungen 152. Ueber Baryt und Bariumsuperoxyd 542. Analytisch-chemische Notizen (Bestimmung d. Arsens, von Jod neben Chlor, Zerlegung gewisser Schwefelmetalle durch Chlorwasserstoffsäure) 544. Ueber die Krystallform u. die molekular. Modificationen des Selens 669.

Ramsay, W., Wasserstoffpersulfid 1025.

Ramsdon, J. C., s. u. Pat. 1093.

Ramspacher und Müntz, Tanninbestimmung 1540.

Raoult, F. M., Ueber Destillation von Schwefelsäure in Glasretorten 1790.

Rath, W., s. u. Pat. 744.

Rave, C., s. u. Pat. 1029.

Reboul, Vier neue Chlorobrompropylene 1037. Einwirkung von Na auf die Bromide $C_3H_6Br_2$ ebendas. Propylenglycol ebendas. Normales Propylglycol u. Derivate 1448. Ueb. gebromt. Propylen aus gewöhnlich. Propylenbromid 1453.

Redman, J. G., s. u. Pat. 1656.

de Regnon, P., Ueber die Passivität des Eisens 1451.

Remmers, Ludw., Ueb. einige neue Derivate bromirter Aniline 346.

— und Biedermann, Rud., Bromnitronaphtol 538.

Renard, Einwirkung von Salpetersäure auf Eisen 1447. 1541.

Resch, J., Acidität normal. Harns 825.

Reymann, S., Ueber einige Derivate des secundären Butylalkohols 1287.

Riban, Physikalische Eigenschaften des rein. Terpentinöls u. des Terebens 190. Isoterebenten aus französ. Terpentinöl 1450. 1452. Tetraterebenten 1541. Ueber die Isomerie der Chlorhydrate $C_{10}H_{16}$, HCl 1797.

Richardson, G., u. Rowbotham, S., s. u. Pat. 1655.

Richardson, T. u. J. W., u. Spencer, A., s. u. Pat. 1033.

v. Richter, V., Zur Synthese der aromatischen Säuren 1145.

Rinne, A., und Zincke, Th., Ueber ein neues Dinitrobenzol 869. Ueber Orthodinitrobenzol 1372.

Ritter, E., Ueb. den sogen. schwarzen Phosphor 190.

Robbe, G., s. u. Pat. 828.

Roberts, W. C., Analysen einiger älterer Normalmünzplatten 130.

Robey, J., s. u. Pat. 193. 1466.

Robinson, T., u. Hargreaves, J., s. u. Pat. 660. 661. 829. 830. 1027. 1554. 1657.

Roche, F., u. Favre, P. A., Elektrolyse der neutral. u. saur. kohlensaur. Alkalien 950.

Rodwell, G. F., Ueb. die Ausdehnungscoëfficienten hochsiedender Paraffine 1794. Ueber Jodsilber ebendas.

Römer, F., Ueber Blitzröhren 1539.

Römer, H., u. Biedermann, Rud., Bericht üb. den chemisch. Theil der 47. Versammlg. deutsch. Naturforscher und Aerzte zu Breslau 1523.

Rörsch u. Fassbender, Mittheilung über einen alkaloïdartigen Körper im menschlichen Organismus 1064.

Rogers, W., Chlornitrosalicylsäure 463.

Digitized by Google

Romegialli, A., Ueber Türkischrothfärberei 1296.
Roscoe, H. E., Ueb. ein neues Uranchlorid 1131.
Rosenstiehl, A., Untersuchungen üb. die Krappfarbstoffe 1545. 1547.
Ross, E., s. u. Pat. 662.
Rotondi und Pavesi, Analyse der Lapilli vom Ausbruch des Vesuv, eines Mineralwass. von San Colombo, Parabuxin, Gerbstoffbestimmung 590. Kalkwasser als acidimetrisch. Reagens 591. 817. Einwirkung von wässrig. SO_2 auf Knochenpulver, Verhalten v. Magnesiumphosphat zu Ammoniaklösungen, Einwirkung CO_2-haltiger Tagwasser auf granitische Gesteine 818.
Rowbotham, S., u. Richardson, G., s. u. Pat. 1655.
Ruck, W. D., s. u. Pat. 742.
Rügheimer, Diacetbernsteinsäureester 892.
Russel u. West, Einfache Methode den Harnstoff im Urin zu bestimmen 825.

S.

Sagumeni, A., Ueber Reduction des Benzoïns 1651.
de Sainte-Marie, C., s. u. Pat. 1030.
Salet, Eine Abänderung der Doyère'schen Gaspipette 738.
Salkowski, E., Ueber die Einwirkung von Kaliumcyanat auf Sarkosin 116. Berichtigung 588. Nekrolog auf S. Radziejewski 1801.
— u. Radziejewski, S., Bildung von Asparaginsäure bei der Pankreasverdauung 1050.
Salkowski, H., Ueber Nitrophenol u. Dinitrobenzol 42. Ueber die Constitution d. Dinitrobenzols 373. Nitrophenol u. Dioxybenzol 1008.
— u. Rehs, G., Ueber einige Abkömmlinge des β-Dinitrophenols 370.
Sallet, G., Spectrum d. Schwefels 1788.
Salzmann, M., Zur Kenntniss d. Phosphams 494.
Salzmann, M., u. Oppenheim, A., Siedepunkt d. Glycerins 1622.
— u. Sell, E., Einwirkung von Br auf Natriumäthylat 496.
Sanderson, R. u. A., u. Cie., s. u. Pat. 193.
Saytzeff. A., u. Kanonnikow, Ueber eine neue Synthese des secundären Butylalkohols 1650.
— u. Wagner, E., Ueber die Synthese des Diäthylcarbinols 1650.
Schaal, Bernh., u. Schmidt, Ernst, Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins 1367.
Schäfer, M., Constitution der Nitrobromtoluolsulfosäuren 1355.
Schaer, Ed., Bemerkungen über den Einfluss der Alkaloïde auf gewisse Eigenschaften des Hämoglobins 1345.
Schichuzky, Neue Methode der Bildung von Azoverbindungen 1454.
Schiff, H., Darstellung von Chromsuperoxyd 81. Ueber Oxydation des Phenols 360 Anmerkg. Ueber Chromsäurederivate 591. Ueber Laurostearin 781. Reactionen der normalen Nitrile 1642. Correspondenzen aus Florenz 80. 358. 589. 817. 1294. 1461. 1640.
Schiff, Robert, Ueber die Einwirkg. von Bromallyl auf salpetrigsaures Silber 1141.
Schischkoff, A., Ueber Emulsion der Butter 486.
Schlösing, Absorption von NH_3 durch die grünen Pflanzentheile 951.
Schmidt, Ern., Verfahren zur Gerbsäurebestimmung 363.
Schmidt, Ernst, Ueb. Nitroanthracen 200. Ueber Reindarstellung des Phenanthrens 205. Ueber die Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols 1361. 1525. Ueber Chrysen 1365. Zur Abwehr 1521. Einwirkung von H_2S auf Alkaloïde 1525.
— u. Schaal, Bernh., Ueber die Sulfosäuren des Naphtylamins 1367. 1525.

Digitized by Google

Schöller, Cäsar, Ueber aromatische Sulfine 1274.
Schöne, Em., Ueber das atmosphärische Wasserstoffhyperoxyd 1693.
Schorlemmer, C., Zur Gesch. des Chlorkalks 682. Ueber Methylhexylcarbinol 1129. 1654. Ueber Grove's Methode organische Verbindungen zu chloriren 1792. Reduction einiger Metallsalzlösungen durch Zink 1793.
— u. Dale, R. S., Ueber das Suberon 806. 1025.
Schreder, Josef, Ueber die Schwefelverbindungen der drei isomer. Phtalsäuren 704.
Schröder, B., u. Weith, W., Ueber diphenylirtes Guanidin 937.
Schröder, H., Untersuchungen über die Volumconstitution fester Körper 675. 898. 1115.
v. Schrötter, A., Wasserstoffhyperoxyd als Cosmeticum 980.
Schuchardt, Zusammensetzung des Vesczelyts 1539.
Schützenberger, Umwandlungsprodukte der Hefe 192. Sauerstoffabsorption durch Hefe 484. Versuche über Proteïnkörper 1646.
Schultz, G., Ueber Derivate des Diphenyls 52.
Schultz-Sellack, E., Berichtig. 386.
Schulze, Ernst, Ueber Maltose 1047.
— u. Urich, A., Ueber die Zusammensetzung des Wollfettes 570.
Schumann, O., und Michaelis, A., Zur Constitutiton der Bleikammerkrystalle 1075.
Schwanert, W., Zur Nachweisung von Alkaloïden in Leichentheilen 1332.
Schwarzenbach, s. u. Pat. 1465.
Scott, s. u. Pat. 660. 1035. 1465. 1553.
—, Young u. Stephens, s. u. Pat. 658.
Scurati, G., Reduction von Ag Cl mit $Na_2 SO_2$ 361.
Sebille, C. F., s. u. Pat. 659.
Sell, Eugen, Ueber die Anwendung d. Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichts zu photographischen Zwecken 1522.
Sell, Eugen, u. Salzmann, M., Einwirkung von Br auf Natriumäthylat 496.
— und Zierold, G., Ueber Isocyanphenylchlorid 1228.
Selmi, Fr., Toxicologisch-chemische Beobachtungen, mikrochemisches Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin, Strychnin, Nachweis von Blausäure 80. 1641. Verhalten des Urins nach Phosphorvergiftung 1463. Untersuchung von Milch ebendas.
Senior, J., s. u. Pat. 1297.
Sestini, F., Ueber den Einfluss des Gypses bei der Schwefelgewinnung durch Destillation 1295. Einwirkung des Acetylchlorids auf Santonin und Santonsäure 1461.
—, Baldi, A., u. del Torre, G., Untersuchung italienischer Weine 1294.
Sévoz, D., Ursachen der Brüchigkeit von Drähten 1644.
Seyberth, Herm., Ueber Arsenmolybdänsäureverbindungen 391. Ueber d. Isäthionsäureamid 391.
Sharp, J. P., s. u. Pat. 1467.
Siebel, J. E., Zum Capitel „Sodafabrikation" 1786.
Siemens, C. W., s. u. Pat. 827. 1033.
Sigel, O., u. Erlenmeyer, E., Ueber Amidocaprylsäure u. Hydroxycaprylsäure 697. Ueber das Nitril und das Amid der Hydroxycaprylsäure und das Amid der Amidocaprylsäure 1108. Ueber ein wahres Leucinsäurenitril u. die daraus entstehende Leucinsäure 1109.
—, Erlenmeyer, E., und Belli, L., Ueber die Oxydation von Buttersäure, Capronsäure, Bernsteinsäure u. Oxalsäure durch Salpetersäure 606.
Silva, Ueber einige Diisopropylderivate 953.
Silvestri, C., Direct durch Schmelzung gebild. rhomb. Schwefelkrystalle 82.
Simpson, Maxwell, Ueber Brom-Jodide 130.
Skey, W., Bildung einiger metallischen Doppelsulfocyanide 1459. Bildung von

Digitized by Google

Doppelsalzen v. Anilinbasen u. Indigo mit Metallsalzen ebendas.
Slawik, T., Ueber die Elektrolyse des Kaliumphenylacetats 1051.
Smit, J. A. Roorda, u. Mulder, E., Zur Kenntniss des Cyanamids. Methoden zur Entschwefelung 1634.
Smith, G., s. u. Pat. 744. 1297.
Smith, Lawr., Ueb. d. Warwickite 1546.
Smith, R. F., Analyse einer Zinkblende 1551.
Smith, W., Einwirkung von Cl, Br u. s. w. auf Isodinaphtyl 1023. Anilin und seine Homolog. in Theeröl. 1026.
Smyth, George A., Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf substituirte Aniline 1237.
Soc. holland. des sciences, à Harlem, Preisausschreibung 834.
Sokoloff, N., u. Latschinoff, P., Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Aceton 1384. Ueber die Zersetzbarkeit d freien Diacetonamins 1776.
Sokolowski, A., u. Radziszewski, Br., Ueber d. Einwirkung von Schwefel auf benzoësaures Barium 143.
Southby, A. G., u. Clark, A. M., s. u. Pat. 602.
Spence, P., s. u. Pat. 1464.
Spencer, A., u. Richardson, T. u. J. W., s. u. Pat. 1033.
Spencer, G., s. u. Pat. 661.
Spica u. Paternò, E., Salze der Terebencymolsulfosäure 81.
Spring, W., Weitere Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren 1157. Vorläufige Mittheilung (Einwirkung von PCl_3O auf $KClO_2$ und von PCl_5 auf Cl_2O_3) 1584.
Stade, W. B. M., u. Barnett, H. B., s. u. Pat. 827. 828.
Städel, W., Reduction des Benzophenons 1480.
Standen, B. B., s. u. Pat. 663.
Stanford, E. C. C., s. u. Pat. 134.
Steedman, J., s. u. Pat. 830.
Steiner, A., Ueber eine Molecularverbindung der Essigsäure mit Brom und Bromwasserstoff 184. Neue Synthese d. Bernsteinsäure ebendas. Ueber gebromte Aether der Essigsäure 504. Ueber Dibrommethan 507. Ueber die Einwirkung des Anilins auf knallsaure Salze 1244. Einwirkung des Broms auf Methylacetat 1284.
Stenhouse, Ueber Jodabkömmlinge d. Orcins 131. Einwirkung von Br in Gegenwart von Wasser auf Bromopyrogallol u. Bromopyrocatechin 1550. Einwirkung von Br auf Protocatechusäure, Gallussäure und Tannin 1653.
Stephanowitz, St., Ueber Quecksilberphenylxanthogenamid 692.
Stephens, W. B., s. u. Pat. 1464.
Stöver, C., Ueber isomere Benzonitroanilide u. ihr verschiedenes Verhalten gegen Wasserstoff 463. Benzanilid u. Salpetersäure (Anhydrobenzoyldiamidobenzol) 1314.
Stroudley, W., u. Drummond, D., s. u. Pat. 1299.
Struve, Heinr., Zur Geschichte der Gährungserscheinungen 1327.

T.

Tanner, B., s. u. Pat. 829.
Tanret, Reaction von Chloral mit Kalilauge und übermangansaurem Kalium 1544.
Tawildarow, N., Einwirkung v. PBr_5 auf Acetaldehyd 488. Einwirkung von Bromacetyl auf Acetaldehyd 731. 734.
Terreil, A., Ueber die Bildung der Kermes 119. Verfahren zur Gerbsäurebestimmung 362. Ueber einige Manganlegirungen 363. Reindarstellung von Nickelsalzen aus käuflichem Nickel 1796.
Tessié du Motay, C. M., s. u. Pat. 600.
Theegarten, Albert, Ueber einen neuen Bestandtheil der Sumatra-Benzoëharze 727.
Thenard, Arn. u. P., Einwirkung der Elektricität auf Acetylen 190.

Digitized by Google

Thenard, P., Darstellung von Bariumsulfocarbonat 1545.
Thibault, Jodgewinnung aus Phosphoriten 1541.
Thiercelin, Jodgewinnung aus Phosphoriten 1646.
Thom, J., s. u. Pat. 193.
Thompson, W. G., s. u. Pat. 1464.
Thomsen, Jul., Die Neutralisationswärme d. Oxyde d. Lanthans, Ceriums, Didyms, Yttriums und Erbiums 31. Ueber das spec. Gew. und Volumen der Jodsäure- und der Ueberjodsäurelösungen 71. Ueber die Darstellung von Wasserstoffhyperoxyd 73. Beryllium-Platinchlorid 75. Ueber die Basicität und Constitution der Jodsäure 112. Ueber die Bildungswärme der Oxyde des Stickstoffs 379. Ueber die Multiplen in den chemisch. Wärmetönungen 452. Ueber die Existenz bestimmter Hydrate in den Lösungen der Säuren 772. Die Neutralisationsphänomene u. die Basicität der Arsenigsäure in wässrig Lösung 935. Darstellg. krystallis. Unterphosphorigsäure 994. Wärmetönung bei der Bildung der Phosphorigsäure, der Orthophosphors. u. der Unterphosphorigsäure aus ihren Elementen 996. Wärmetönung bei Bildung der Arsensäure u. d. Arsenigsäure aus ihren Elementen 1002.
Thornton, J., s. u. Pat. 659.
Thudichum, Untersuchung. über Bilirubin 1551.
Tiemann, Ferd., u. Haarmann, W., Ueber das Coniferin und seine Umwandelung in das aromatische Princip der Vanille 608.
Tilden, Versuche zur Darstellung von Nitrosylverbindungen 597. 1025.
Todd, B., s. u. Pat. 132.
Tollens, B., und v. Grote, A., Ueb. die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure 1375.
Tommasi, Einwirkung von Benzylchlorid auf den Campher der Laurineen 259. Organometallische Körper der $C_n H_{2n}$-Reihe 365. Einwirkung von Chlorbenzyl auf Campher 599. Einwirkg. von Ammoniak auf Phenyl- u. Kresyl-Chloracetamid 741. Schwefligsaur. Acetyl 826. Neue Darstellungsart des Toluens 826. Bestimmg. des Wassers und der Kohlensäure in der Atmosphäre 1025. Bestimmung von Ozon in Gegenwart von Cl 1026. Constitution von Harnstoff ebendas.
Tommasi u. Meldola, Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Anilin 129. Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Harnstoff 365.
Tongue, J. G., s. u. Pat. 134.
del Torre, G., Baldi, A., und Sestini, F., Untersuchung italienischer Weine 1294.
Traube, M., Zur Theorie der Fermentwirkungen 115. Ueb. das Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien 872. Beantwortung einer Reclamation des Herrn Struve 1402. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn O. Brefeld 1756.
Tribe, A., Agglomeration fein vertheilt. Metalle mittelst Wasserstoff 365.
— u. Gladstone, Einwirkung des Cu-Zn-Elements auf Bromäthyl und auf Olefine 364, auf Chloräthylen und Chloräthyliden 741.
Troost, L., und Hautefeuille, P., Wasserstoffpalladium 480. Verbrennungswärme der verschiedenen Phosphorarten 482. Ueb. d. Verbindungen von Wasserstoff mit Kalium u. Natrium 593. Ueb. das spec. Gew. des Hydrogeniums 596.
Truchot, Vorkommen u. Bestimmung des Lithiums 653.
Tscherniak, J., Untersuchung über die Substitution bei nitrirt. Fettkörpern 916. Notiz über tertiär. Nitrobutan 962.
— u. Meyer, V., Untersuchungen über die Substitution bei nitrirten Fettkörpern 712.

Digitized by Google

Tyndall, Ueb. akustisch. Transparenz und Opacität der Atmosphäre 259.

U.

Ungerer, A., s. u. Pat. 829.
Urbain, V., u. Matthieu, E., Ursache der Gerinnung des Blutes an der Luft 1545. 1546.
Urich, A., u. Schulze, Ernst, Ueb. die Zusammensetzg. d. Wollfetts 570.

V.

Vasca-Lanza, G., Einwirkung von Jodäthyl auf Tribenzylamin 82.
Vaughan, E. P. H., s. u. Pat. 195.
Vesque, Krystalle von Calciumoxalat 125.
Vincent, W., s. u. Pat. 1553.
Violette, Ueb. Aschenbestimmung der Produkte der Zuckerindustrie 1548.
Vogel, Aug., Reaction auf Narcein 906.
Vogel, Hermann, Ueb. die Schwankungen in der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums und über einen Apparat zur Messung derselben 88. Ueber die chemische Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberhaloïdsalze 545. Zu Dr. Schultz-Sellack's Berichtigung 550. Ueb. die Beziehungen zwischen chemisch. Wirkung des Sonnenspectrums, der Absorption und anomaler Dispersion 976.
Vohl, H., Notiz über die Nitroverbindungen des Inosits 106.
Volhard, J., Ueber Sulfoharnstoff und Guanidin 92. Ueber Cyanamid 100.
Volta u. Giannetti, Ozonerzeugung mittelst der Holtz'schen Elektrisirmaschine 1462.
Vuibert, F. N. C., und Metge, E., s. u. Pat. 1656.

W.

Wade, A., und Parker, J. F., s. u. Pat. 659.
Wagner, E., u. Saytzeff, A., Ueb. d. Synthese des Diäthylcarbinols 1650.
Wagner, G., u. Michaelis, A., Zur Constitution des Schwefligsäureäthyläthers 1073.
Wagner, H. E., s. u. Pat. 1031.
Wagner, Paul, Ueber das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien 76. 535. Ueber Nitrokresol 1269.
Wagner, R., Berichtigung 694.
Walker, D., Einwirkung von CS_2 auf die Hydrate von Kalk, Baryt und Magnesia 1459.
Wallach, O., Methode zur Darstellung sauerstofffreier Basen 326. Ueb. ein neues schwefelhaltiges Derivat der Blausäure 902.
— und Böhringer, A., Methode zur Darstellung O-freier Basen 1782.
Walton, F., s. u. Pat. 744.
Wanklyn, J. A., s. u. Pat. 1029.
Wartha, V., Vorläufige Mittheilung üb. die Herstellung constant. Normalflammen 103.
Watt, J. C., u. Bennett, W. B. G., s. u. Pat. 195.
Webb, A. E., s. u. Pat. 743. 1656.
Webber, C. E., u. Bolton, F. J., s. u. Pat. 1655.
Weber, Ad., u. Weith, W., Ueb. die Bildg. von salpetrigsaur. Ammoniak aus Wass. u. N 1745.
Weber, E., u. Zincke, Th., Ueb. die Nebenprodukte von der Darstellg. des Benzyltoluols 1153.
Webster, s. u. Pat. 1554.
Weckwarth, Ueb. die Metabromorthosulfotoluolsäure 450.
Weiler, Julius, Ueb. die Einwirkg. von Methylal auf Toluol, Benzylchlorid u. Diphenyl 1181.
Weith, W., Ueb. Carbodiphenylimid 10. Zur Entschwefelung der Senföle 722. 1017. Ueb. Tetraphenylguanidin u. Diphenylcyanamid 843. Oxydat. der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure 1057. Notizen zur Kenntniss der Schwefelharnstoffe und Guanidine 1303.
— u. Bindschedler, R., Ueb. eine

Digitized by Google

neue Bildungsweise der Phtalsäure 1106.
Weith, W., u. Landolt, A., Synthese aromatisch. Säuren durch Entschwefelung der Senföle 1746.
— u. Schröder, B., Ueb. diphenylirtes Guanidin 937.
— u. Weber, Ad., Ueb. Bildg. von salpetrigsaur. Ammoniak aus Wass. und N 1745.
Weldon, W., s. u. Pat. 133.
Welkow, A., Beryllium-Palladiumchlorid 38. Aluminium-Platinchlorid 304. Aluminium-Palladiumchlorür 802. Beryllium-Palladiumchlorür 803.
Werdermann, R., s. u. Pat. 1552.
Weselsky, P., Zur Kenntniss des Orcins 439.
West u. Russel, Einfache Methode den Harnstoff im Urin zu bestimmen 825.
Whitshead, R. K., s. u. Pat. 1657.
Wibel, F., Das Verhalt. der Calciumphosphate zu Calciumcarbonat in höher. Temperat. 220. Ueb. Guanovulit, ein neues Mineral in den Vogeleiern des Peru-Guanos 392.
Wichelhaus, H., Ueb. Kresolfarbstoffe 176.
Wiesinger, J., Toluylendiaminsulfosäure 464.
v. Wilde, M. P., Ueb. die Darstellg. des Acetylens 352. Einwirkg. von H auf Acetylen u. Aethylen in Berührg. mit Platinschwarz 353. Einwirkg. des elektrisch. Stroms auf einige Gase u. Gasgemenge 355.
Wiley, W. E., s. u. Pat. 1464.
Williams, J. R., s. u. Pat. 1029.
Williams, M., s. u. Pat. 1465.
Williams, T., s. u. Pat. 1297.
Wippermann, R., Ueb. Tricyanwasserstoff, eine der Blausäure polymere Verbindg. 767.
Wischnegrodsky, A., Ueb. Dimethyläthylessigsäure 730.
Wislicenus, J., Mittheilungen aus dem Universitätslaborat. Würzburg 286. 683. 892. Ueb. den Natriumessigäther u. seine Derivate 683.
Witt, O. N., Ueb. Sebacylsäure 219. Ueb. einige neue Farbstoffe u. über eine Methode zur Darstellg. organisch. Cyanüre 1530. Zur Kenntniss des 1.3 Dichlorbenzols u. seiner Derivate 1601. Ueb. d. Croissant u. Bretonière'schen Farbstoffe 1746.
Wittekind, A., u. Hell, C., Synthese der Tetramethylbernsteinsäure 319.
Woods, J. E. T., u. de Malortie, s. u. Pat. 1296.
Wreden, F., u. Fuchs, A., Analysen von Mineralwassern u. Salz aus Ciechocinek 1147.
Wright, C. R. A., Ueb. Wermuth- u. Citronenöl 259. Untersuchg. des Capejutöls 598. Einwirkg. organischer Säuren u. Wasserstoffsalze derselben auf natürliche Alkaloïde 1550. Ueb. die Beziehungen zwischen Affinität u. Structurformeln 1654.
— u. Beckett, G. H., Einwirkg. organischer Säuren u. Wasserstoffsalze derselb. auf natürlich. Alkaloïde 1651.
Wright, J. R., u. Alexander, A., s. u. Pat. 659.
Wroblevsky, E., Ueb. die Structur der Benzolderivate 1060. Ueb. die Zersetzung einiger Diazoverbindungen durch Wasser 1061. Bemerkungen zu der Untersuchung von Hübner u. Grete 1063. Synthese des Metaäthyltoluols 1680.
Wurster, C., Die Constitution des Dinitrobenzols 148.
— u. Ambühl, G., Ueb. isomere Dinitrobenzoësäuren u. ihren Zusammenhang mit den Phenylendiaminen 213.
— u. Grubenmann, U., Ueberführg. des Dinitrobenzols in Dibrombenzol 416.
— u. Nölting, E., Resorcin aus Dinitrobenzol 904. Zur Constitution einiger substituirter Benzole 1564.
Wurtz, A., Umwandlungsprodukt des Aldols 736.

Digitized by Google

Wurtz, F., Einwirkung von Jod auf Harnsäure 121.

Y.

Young, J., s. u. Pat. 196. 829. 830.
—, Scott u. Stephens, s. u. Pat. 658.

Z.

Zaleski, K., Ueber die Identität der Walter'schen Moringasäure mit der Oelsäure 1013.
Zeidler, F., Allylacetessigester 893.
Zeidler, Othmar, Verbindungen von Chloral mit Chlor- u. Brombenzol 1180.
Zierold, G., u. Sell, Eug., Ueber Isocyanphenylchlorid 1228.
Zimmermann, Carl, Diargentmelamin 288. Constitut. des Phosphorigsäureäthylesters u. der phosphorigen Säure 289.
Zincke, Th., Ueb. die Bildung von Anthracen aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser 276. Notiz üb. Orthobrombenzoësäure 1502.
— u. Forst, C., Untersuchungen üb. Körper der Hydrobenzoïnreihe 1708.
— u. Plascuda, H., Ueber Derivate des Benzyltoluols u. d. Tolylphenylketone 982.
— u. Rinne, A., Ueb. ein neues Dinitrobenzol 869. Ueb. Orthodinitrobenzol 1372.
— Weber, E., Ueb. die Nebenprodukte von der Darstellg. des Benzyltoluols 1153.
Zuckschwerdt, Silv., Einwirkg. von nascent. H auf Dinitroäthylsäure 291. Ueb. das Additionsprodukt von SO_2 u. Zinkäthyl 292.

Digitized by Google

Sach-Register.

A.

Abortstoffe, Behandlung. (Pat.) *B. B. Standen* 663, *Scott* 1553.

Acenaphten. Bromacenaphtentetrabromid *M. Blumenthal* 1095.

Acenaphtylen, Darstellg. *M. Blumenthal* 1092, Verhalten zu nascent. H., Acenaphtylenbromid 1093, Monobromacenaphtylen 1094.

Acetal, Verhalt. gegen Cl *C. Bischoff* 630. Acetaljodür *F. Baumstark* 1174.

Acetamid. Phenyltrichloracetamid *Tommasi* u. *Meldola* 129. Acetamidodiphenyl *A. Osten* 173. Verhalt. v. Quecksilberacetamid gegen verschied. Reag. *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 624. Phenyl- u. Kresylhydroxylacetamid *Tommasi* 741. Cyanacetamid *J. van 't Hoff* 1383.

Acetin. Bromacetin *Eug. Demole* 642.

Aceton. Trichloraceton aus sogen. Isobutylaldehyd *G. Krämer* 252 ff. Einwirkung von Chlor auf Aceton *G. A. Barbaglia* 468. Verhalten von Ammoniak zu Aceton *Oechsner* und *Pabst* 485, *N. Sokoloff* u. *P. Latschinoff* 1384, *W. Heintz* 1518. Isobutylirtes Aceton *Wm. G. Mixter* 502. Fünffach gebromtes Aceton identisch mit Bromoxaform *Grimaux* 736.

Acetonin *N. Sokoloff* u. *P. Latschinoff* 1384, *W. Heintz* 1519. 1520.

Acetyl, schwefligsaur. *Tommasi* 826.

Acetylen, Umwandelung unter dem Einfluss der Elcctricität *P.* und *Arn. Thenard* 190, *M. P. v. Wilde* 357. Bestimmung des Acetylens in Gasgemischen, Zusammensetzg. des Acetylenkupfers und Acetylensilbers *R. Blochmann* 274. Darstellung d. Acetylens, Darstellung v. Acetylenkupfer (Vorlesungsvers.) *M. P. v. Wilde* 352, Vereinigung von Acetylen mit H unter dem Einfluss von Platinschwarz 353. Darstellung v. acetylenartigen Kohlenwasserstoffen im Allgem. *L. Henry* 759, Isopropylacetylen 760. Acetylentetrabromid *E. Bourgoin* 1644, Einwirkg. von Cl auf dasselbe 1795.

Achat, Veränd. durch Wasser *Friedel* 1446.

Aconitsäure, Constit. *L. Henry* 24.

Acroleïn, Brom- u. Chloradditionsprodukte *E. Linnemann* 868. Acroleïndibromid *L. Henry* 1112.

Acrylmilchsäure *A. Pinner* 251.

Acrylsäure a. Dichlorallylen *A. Pinner* 66. Monochloracrylsäure *ders.* 250. Ueber die Lagerungsformel d. Acryls. *E. Linnemann* 854 ff., Hydrogenisation der Acryls. zu Propionsäure ebendas.

Adouciren v. Stahl (Pat.) *W. R. Lake* 742, von Eisen- u. Stahldraht (Pat.) *W. Rath* 744.

Aethan. Diphenyläthan *Br. Radziszewski* 142. Monobromnitroäthan *J. Tscherniak* 918. Diphenyldimethyläthan *C. Engler* u. *H. Bethge* 1127. Dimonobromphenyltrichloräthan, Dimonobromphenyldichloräthan *Othmar Zeidler* 1180, Dinitrodimonobromphenyltrichloräthan, Dimonochlorphenyltrichloräthan, Dinitrodimonochlorphenyltrichloräthan 1181. Diphenyläthan *Ad. Baeyer* 1190. Dimethylphenyltrichloräthan *O. Fischer* 1191, Dibrom-

Digitized by Google

u. Dinitrodimethylphenyltrichloräthan, Carboxylphenylmethylphenyltrichloräthan 1192, Verhalten des Dimethylphenyläthans gegen Oxydationsmittel 1193. 1194. Dithymyltrichloräthan *E. Jäger* 1197. Dioxyphenyltrichloräthan *E. ter Meer* 1201. Darstellung von Dibromnitroäthan *V. Meyer* 1313. Constitut. des Nitroäthans *A. Geuther* 1620.

Aether, s. Aethyläther unter Aethyl.

Aethyl. Constitut. von Phenylbromäthyl und abgeleitete Kohlenwasserstoffe *Br. Radziszewski* 140 (*E. Bandrowski* 1016), Phenyläthylacetat 141, Aethylbenzolalkohol 142. Aethyl-Methyl-Carbinoläther *Fr. Kessel* 291. Einwirkung von H auf die Dinitroäthylsäure, Constitut. *S. Zuckschwerdt* 291. 292, Additionsprodukt von Zinkäthyl u. schwefliger Säure, Aethyltrithionsäure, Aethylsulfinsäure 292, Trisulfonäthyl-Stickoxyd 294. Hydratartige Verbindung des Aethylamins *O. Wallach* 327 Anmk. Einwirkung des Kupfer-Zink-Elements auf Bromäthyl *Gladstone* und *Tribe* 364. Dinitrophenyläthyläther *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Ueber Darstellung von Jodäthyl *H. Schiff* u. *E. Paternò* 592. Bequeme Darstellung von Chloräthyl *C. E. Groves* 741. Ueber die gechlorten Aethyläther *L. Henry* 764. Aethylnitrols. *V. Meyer* 425. 920 Anmerk., *V. Meyer* u. *J. Locher* 1138. Diäthylcarbinol *E. Wagner* u. *A. Saytzeff* 1650. Methyläthylcarbinol *Kanonnikow* und *Saytzeff* 1650.

Aethylate, s. u. Alkohol.

Aethylen. Bromjod-Aethylen *Maxwell Simpson* 131, *Ch. Friedel* 655. 1447, *G. Gagarin* 733. 1456, *H. Lagermark* 907 ff. Vereinigung v. Aethylen mit H unter dem Einfluss von Platinschwarz *M. P. v. Wilde* 354. Condensation von Aethylen unter dem Einfluss des electrisch. Stroms *ders.* 357. Einwirkung des Kupfer-Zink-Elements auf Bromäthylen *Gladstone* u. *Tribe* 364, auf Chloräthylen *dieselb.* 741. Einwirkung von PCl_5 auf Aethylendisulfonsäure *W. Königs* 1163. Dimonochlorphenyldichloräthylen *Othm. Zeidler* 1181. Dimethylphenyldichloräthylen *O. Fischer* 1191. Dioxyphenyläthylen *E. ter Meer* 1202. Selencyanäthylen *B. Proskauer* 1280. Diphenyläthylen *E. Hepp* 1409, Diphenylmonobromäthylen 1411, Diphenyldichloräthylen 1412, Ditolyläthylen 1413, Dichlordiphenyläthylen 1419.

Aethyliden. Aethylidenbenzamid *M. Nencki* 159, Aethylidenurethan 160, Diäthylidensulfoharnstoff - Ammoniak 162. Aethylidenurethan *C. Bischoff* 629. Jodäthyliden *G. Gustavson* 731. 823, *Friedel* ebendas. Bromjodäthyliden *G. Gagarin* 733, *H. Lagermarck* 913. Einwirkung des Zink-Kupfer-Elements auf Chloräthyliden *Gladstone* u. *Tribe* 741. Eigenthümliche Bildung einer Aethylidenverbindung *F. Baumstark* 1172.

Aethylnitrolsäure *V. Meyer* 425, Darstellung 426, Salze 427, Verhalt. gegen Wärme 429, Einwirkung von nasc. H 430, Einwirkg. von H_2SO_4, Constitution 433. 920 Anmkg. Neue Bildungsweise der Aethylnitrols. *V. Meyer* u. *J. Locher* 1138.

Affinität und Structurformeln, Beziehungen *Wright* 1654.

Akustische Transparenz u. Opacität der Atmosphäre *Tyndall* 259.

Alaunfabrikation, Verwerthg. d. Nebenprodukte (Pat.) *P. Spence* 1464. Formel der Alaune *S. Leeper* 1653.

Albumine *A. Béchamp* 120. Ueber Verbindung von Albumin mit Chloral *H. Byasson* 362. Albuminverbindungen *G. S. Johnson* 826. Zersetzung von Albuminkörpern in der Luftleere *Gréhant* und *E. Modrzejewsky* 1451. Einwirkung von Barythydrat auf Albumin *Schützenberger* 1646.

Aldehyd, Verbindgn. *M. Nencki* 158.

Digitized by Google

Einwirkung von PBr_5 auf Aldehyd *N. Tawildarow* 488, von Bromacetyl auf Aldehyd *ders.* 731. 734. Einwirkung von Aldehyd auf Benzol *Ad. Baeyer* 1190. Verbindungen von Aldehyden mit Phenol *Edm. ter Meer* 1200. Verbindungen von Monochloraldehyd mit aromat. Kohlenwasserstoffen *E. Hepp* 1409. Bibromaldehyd *A. Pinner* 1500, Verbindg. mit HCN, Tribromaldehyd, Verbindung mit HCN 1501.

Aldol, Umwandlungsprodukt beim Aufbewahren *A. Wurtz* 736.

Alizarin, künstl. (Pat.) *Meister, Lucius* u. *Brüning* 662. Alizarin aus Phtalsäure u. Brenzkatechin *A. Baeyer* u. *H. Caro* 972, Formel des Alizarins 976. Färbevermögen des Alizarins *A. Rosenstiehl* 1546.

Alkalien, Gewinnung (Pat.) *J. Hargreaves* und *F. Robinson* 829. Verwerthung der Abfälle der Alkalifabrikation (Pat.) *J. Buchanan* 1657.

Alkalinität, Bestimmung *Jacquemin* 657.

Alkaloïdartiger Körper, Vorkommen im menschlichen Organismus *Rörsch* u. *Fassbender* 1064, *W. Schwanert* 1332, *Ad. Dupré* 1491, *F. Selmi* 1642. Einwirkung von H_2S auf Alkaloïde *E. Schmidt* 1525. Einwirkung organisch. Säuren u. Wasserstoffsalze derselben auf natürl. Alkaloïde *C. R. A. Wright* 1550. 1651.

Alkohol. Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäureäther u. andere Aethylsalze *Armstrong* 129. Einwirkg. von PCl_5 auf Natriumalkoholat *A. P. N. Franchimont* 215. Erniedrigung d. Körperwärme durch Alkoholgenuss *Parkes* 261. Reduction mehratomiger Alkohole durch Ameisensäure *A. Henninger* 263. Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat *E. Sell* u. *M. Salzmann* 496. Alkoholbestimmung in alkoholisch. Flüssigkeiten *Duclaux* 596, *Salleron* 657.

Alkoholradicale, Diagnose primärer, secundärer und tertiärer, *V. Meyer* u. *J. Locher* 1510.

Allantoïn. Ueberführung von Harnsäure in Allantoïn *Ad. Claus* 227, Constitution des Allantoïns 229.

Allantoïnsäure *Ad. Claus* 228.

Allophansäureäther, Gewinnung *D. Amato* 81.

Alloxan, *F. Wurtz* 121. Constitution des Alloxans *Ad. Claus* 231.

Alloxansäure, Constitut. *Ad. Claus* 231.

Allyl. Diallylderivate *L. Henry* 20. Tetrabromid des zweifach-gebromten Diallyls *ders.* 23. Phenylallyl *Br. Radziszewski* 143. Einwirkung von Bromallyl auf salpetrigsaur. Ag *Ernst Brackebusch* 225, *Rob. Schiff* 1141. Allylamin, Allylnitrit *Ernst Brackebusch* 226. Additionsprodukte d. Allylverbindungen mit der unterchlorigen Säure, Constitut. d. Allylverbindungen *L. Henry* 409, Oxydation des Allyldichlorhydrins mit Salpetersäure 413, Diallyldichlorhydrin 415. Additionsprodukte d. unterbromigen Säure mit den Allylverbindungen *derselb.* 457. Lagerungsformel d. Allylverbindungen *E. Linnemann* 854 ff., Verhalten von Allylalkohol gegen aus saurer Lösung nascirend. H 856, 862 ff., gegen Natriumamalgam 866, Reinigung d. Allylalkohols 858, Entbromung von Allylalkoholbromid mittelst angeätzt. Zink 860. Allylacetessigester *F. Zeidler* 893. Allylalkohol unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes *B. Aronheim* 1381. 1618, *M. Grodzki* u. *G. Krämer* 1494.

Allylen. Ueberführung des Dichlorallylens in Acrylsäure *A. Pinner* 66.

Aluminium. Aluminium-Platinchlorid *A. Welkow* 304. Aluminium-Mangan *Terreil* 363. Aluminium-Palladiumchlorür *A. Welkow* 802, Aluminium-Wismuthjodid, Aluminium-Antimonjodid 804. Vorkommen von Alumi-

Digitized by Google

nium in Kryptogamen *A. H. Church* 1460. Interessante Oxydation v. Aluminium *C. Jehn* u. *H. Hinze* 1498.

Amaranthusarten, Gehalt an Kaliumnitrat *Boutin* 190.

Ameisensäure. Einwirkg. d. ameisensauren Na auf benzoldisulfonsaur. K *H. E. Armstrong* 406.

Amidogruppe, Ersetzbarkeit durch Hydroxyl *R. Biedermann* 1531.

Amidosufosäuren, Verhalt. zu rauchender Salpeters. *H. Limpricht* 452.

Amine. Ueber das ungleiche Verhalten isomerer Nitramine unter dem Einflusse der Alkalien *P. Wagner* 76. Synthese aromatisch. Monamine durch Atomwanderung im Molecül *A. W. Hofmann* 526. Darstellung von Nitraminen mit alkaliunfester Nitrogruppe *P. Wagner* 536. Ueber die Darstellg. tertiärer Amine *V. Meyer* u. *M. Lecco* 1748.

Ammelid *J. Volhard* 100.

Ammoniak. Isosterismus entsprechend. Ammonium- u. Thalliumverbindungen *H. Schröder* 676. Gewinnung von kohlens. Ammoniak (Pat.) *J. Young* 829. Absorption v. Ammoniak durch die grünen Pflanzenth. *Schlösing* 951. Oxydation d. Ammoniaks durch Ozon *L. Carius* 1481.

Amyl. Rotationsvermögen der Amyläther *Le Bel* 824. Secundärer Amylalkohol aus Methylisopropylketon *R. Münch* 1371. Synthese eines neuen Amylalkohols *E. Wagner* u. *A. Saytzeff* 1650.

Amylen. Einwirkung d. Kupfer-Zink-Elements auf Bromamylen *Gladstone* u. *Tribe* 365.

Angelactinsäure. Reduction d. Trichlorangelactinsäure zu Monochlorangelactinsäure *A. Pinner* 589.

Anilide, s. u. Anilin.

Anilin der Phosphorreihe *A. Michaelis* 6. Ueberführg. von Nitroacetanilid in Nitrophenol, Verhalten des Nitranilins aus Dinitrobenzol gegen Alkalien *Paul Wagner* 77. Phenyltrichloracetamid *Tommasi* u. *Meldola* 129. Nitrosoäthylanilin *Pet. Griess* 218. Bromirung von Acetanilid, Nitrobromacetanilid, Nitrobromanilin *L. Remmers* 347, Dibromacetanilid, Nitrodibromacetanilid 348, Nitrodibromanilin 349, Tribromacetanilid, Tribromdiacetanilid 350, Nitrotribromacetanilid, Nitrotribromdiacetanilid 351. β-Dinitroanilin *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Thioanilin *J. Krafft* 384. Ueberführung von Bromanilin in Bromphenol *H. E. Armstrong* u. *Prevost* 405. Bromanilin *C. Wurster* u. *W. Grubenmann* 418. Isomere Benzonitranilide *C. Stöver* 463. 1314. Uebergang von den isomeren Chloranilinen zu den entsprechenden Chlorphenolen u. Chlorbenzoësäuren *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 487. Einwirkg. von Reductionsmitteln auf Nitrobenzanilid *Chichester A. Bell* 497. Darstellg. von chemisch reinem Methylanilin aus dem Fabrikprodukt *A. W. Hofmann* 523 ff., Eigenschaften 526. Quecksilberacetanilid *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 623. Einwirkung von salpetrig. Säure auf Dimethylanilin *Ad. Baeyer* u. *H. Caro* 809, Nitrosodimethylanilin 810. Identität der Bromnitraniline von *Remmers*, *Meyer* u. *Wurster*, *Hübner* u. *Retschy* *C. Wurster* u. *E. Nölting* 906. Nitrosodimethylanilin *A. Baeyer* u. *H. Caro* 963, Reindarstellg. von Dimethylanilin 964. Anilin u. seine Homologen in Theerölen *W. Smith* 1026. Darstllg. von Anilinfarben *E. C. Nicholson* 1028. Thioanilin *T. Krafft* 1164. Bromanilin *R. Fittig* u. *E. Mager* 1176. 1179. Dimethylanilinmonosulfosäure *G. A. Smyth* 1237, Dimethylanilindisulfos., Methylanilinmonosulfosäure 1238, Aethylanilinmonosulfosäure 1241, Diäthylanilinmonosulfosäure 1243. Nitromethylanilin *A. Steiner* 1246. Parapikrylmetanitranilin *Pet. T. Austen* 1248 Parapikrylparanitranilin 1249, Para-

Digitized by Google

dinitrophenylmetanitranilin, Paradinitrophenylparanitranilin 1250. Dinitrobenzanilid *M. Mac Hugh* 1266, Diamidobenzanilid 1269. Methylanilinsulfosäure *Mundelius* 1350. Anilinsulfosäur. *Limpricht* u. *Berndsen* 1351. Metachloranilin aus Dinitrobenzol *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1456. Verhalten von Benzonitranilin zu Reductionsmitteln *Ch. A. Bell* 1504. Di-, Tribromnitranilin, Tetrabromanilin *C. Wurster* u. *E Nölting* 1564. Dichloranilin *O. N. Witt* 1602, Dichlornitranilin 1603. Chlornitranilin, Dichloranilin *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1761.

Anilinbasen, Doppelsalze mit Metallsalzen *W. Skey* 1459.

Anisidin. Paranisidin *H. Salkowski* 1009.

Anisol. β-Dinitroanisol *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Diazoanisol *H. Salkowski* 1010.

Anissäure aus Nitrophenol *H. Salkowski* 45. Bromanissäure *ders.* 1013.

Anstrichfarbe (Pat.) *W. B. Stephens* 1464. Zusatz zu Anstrichfarben (Pat.) *J. Argall* ebendas.

Anthracen, Constitution, *A. Behr* u *W. A. van Dorp* 16. Nitroanthrac., isomer. Anthracen *Ernst Schmidt* 200, *Phipson's* Amidoanthrac. 202. Uebergang von Paraanthracen in gewöhnliches Anthracen 203. Ueb. die Bildg. von Anthrac. aus Benzylchlorid durch Erhitzen mit Wasser *Th. Zincke* 276, Dimethylanthracen 280. Methylanthracen *J. Weiler* 1185, *O. Fischer* 1195. Dibrommethylanthrac. *ders.* 1196.

Anthrachinon. Doppelverbindg. von Dinitroanthrachinon mit Chrysen *Ernst Schmidt* 201. Anthrachinon aus β-Benzoylbenzoësäure *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 578, *C. Liebermann* 805. Synthese von Anthrachinonabkömmlingen aus Benzolderivaten u. Phtalsäure *A. Baeyer* u. *H. Caro* 968, Oxyanthrachinon u. Erythrooxyanthrachinon aus Phtalsäure u. Phenol 969. Anthrachinonmonocarbonsäure *J. Weiler* 1186, *O. Fischer* 1196. Directe Synthese des Anthrachinons *J. Piccard* 1785.

Anthranilsäure *M. Hayduck* 553.

Antimon. Antimonsulfoselenür *H. v. Gerichten* 30. Antimonchlorid als Reagens auf Cäsiumsalze *R. Godeffroy* 375. Beryllium-Antimonjodid, Aluminium-Antimonjodid *A. Welkow* 804. Zersetzung von Antimonchlorür durch Wasser *A. Ditte* 1644. Einwirkung von HCl auf Blei-Antimonlegirungen *H. v. d. Planitz* 1664.

Appretur, wasserdichte für Papier (Pat.) *B. J. B. Mills* 132. Appretiren von Gespinnsten (Pat.) *T. J. Denne* u. *A. Hentschel* 602, *R. K. Whitshead* 1657.

Aralsee, Wasseranalyse *E. Pratz* 1454.

Aricin *D. Howard* 1793.

Aromatische Gruppe, zur Entscheidung der Stellungsfrage in derselben *Rud. Fittig* u. *Ernst Mager* 1175. Ueb. synthetische Darstellg. aromat. Verbindungen durch Wasserentziehg. 1180. 1409. 1605.

Arsen. Arsensulfoselenür, Arsenselensulfür *H. v. Gerichten* 29. Ueb. den festen Arsenwasserstoff *Wiederhold's Engel* 121. Krystallograph. u. chem. Beziehung. natürlich. S-, As- u. S-As-Verbindungen *C. Rammelsberg* 152. Arsenmolybdänsäureverbindungen *H. Seyberth* 391, *H. Debray* 819. Arsenbestimmung *C. Rammelsberg* 544. Oxydationswärme d. Arsens *J. Thomsen* 1005. Nachweis v. Arsen *Mayençon* u. *Bergeret* 1444. Ursache der Bildg. von Arsenwasserstoff aus arsenhaltig. Tapeten *F. Selmi* 1642.

Arsenigsäure, Neutralisationsphänomene u. Basicität derselben in wässriger Lösg. *J. Thomsen* 935. Wärmetönung bei Bildg. der Arsenigsäure aus ihren Elementen, latente Lösungswärme derselben *derslb.* 1002. Oxydation zu Arsensäure 1004.

Digitized by Google

Arsensäure, Wärmetönung bei Bildg. derselben aus den Elementen, latente Lösungswärme *J. Thomsen* 1002. Wiedergewinng. der Arsens. aus Anilinarsenaten (Pat.) *A. P. Price* 1028.

Asbest, Verwerthg. (Pat.) *W. Lochhead* 659.

Aschenbestimmung der Produkte der Zuckerindustrie *Ch. Violette* 1548.

Asparaginsäure, Bildung bei der Pankreasverdauung *S. Radziejewski* u. *E. Salkowski* 1050.

Asphalt, Darstellg. von reinem (Pat.) *A. Prince* 1297.

Atmosphäre, Bestimmg. des H_2O- u. CO_2-Gehalts derselben *D. Tommasi* 1025.

Ausziehen von Fetten u. Oelen (Pat.) *W. G. Thompson* 1464, *J. Cox* 1466.

Autunit, Zusammensetzg. *A. H. Church* 1653.

Azoverbindungen. Ueb. Nitrodiazoverbindungen *H. Limpricht* 452. Ueb. die relative Constitut. der Diazoverbindungen *E. Erlenmeyer* 1110. Zersetzung von Diazoverbindungen durch Wasser *E. Wroblevsky* 1061. Neue Methode der Bildung von Azoverbindungen *Schichuzky* 1454. Constitut. der Diazoamidoverbindgn. *Pet. Griess* 1619. Azobenzoësäure u. s. w. siehe u. Benzoës. u. s. w.

Azulmsäure *R. Wippermann* 768. 769, *E. Mulder* u. *J. A. Roorda Smit* 1637.

B.

Barium. Bariumnitrit *Berthelot* 123. O-Bestimmg. in Ba_3O_4 u. ähnlichen Körpern *C. Rammelsberg* 543, Zusammensetzung des Glühprodukts des Bariumnitrats, des Bariumsuperoxyds ebendas. Darstellg. von Bariumcarbonat (Pat.) *E. T. Hughes* 742. Trennung des Bariums von Stront., Calc., Magnesium durch Kaliumchromat *Fr. Frerichs* 800.

Baryt. Gewinng. von Aetzbaryt (Pat.) *T. Cobley* 1028.

Basen, Methode zur Darstellg. O-freier *O. Wallach* 326, *O. Wallach* u. *A. Böhringer* 1783.

Baustein, künstlicher (Pat.) *A. Jaynor* 601.

Beizen. Neues Rohmaterial zum Beiz. (Pat.) *P. P. F. Micheá* 748. Beize für Anilinfarben (Pat.) *E. Hunt* 1657.

Benzamid. Aethylidenbenzamid *M. Nencki* 159. Quecksilberbenzamid *v. Czarnomsky* u. *A. Oppenheim* 625 Anmerkg. Constitution des Thiobenzamids *O. Wallach* 902 Anmerkg. Selenbenzamid *F. v. Dechend* 1273. Ueberführg. von Benzamid in Benzylalkohol *J. Guareschi* 1462.

Benzanilid, s. u. Anilin.

Benzhydrol. Dimethylbenzhydrol *J. Weiler* 1184, Diphenylbenzhydrol 1189.

Benzid. Nitrooxysulfobenzidanilid, Diamidooxysulfobenzid *J. Annaheim* 436.

Benzidin, identisch mit Diamidodiphenyl *G. Schultz* 54.

Benzin. Parasulfobenzin *C. Gräbe* 51.

Benzkreatin aus Cyanamid u. Amidobenzoësäure *Pet. Griess* 574.

Benzoëharz. Neuer Bestandtheil des Sumatrabenzoëharzes *Alb. Theegarten* 727.

Benzoësäure. Einwirkg. v. Jodmethyl auf Diamidobenzoës., sechsfach methylirte Benzoës. *Pet. Griess* 39 ff. Einwirkg. von S auf benzoësaur. Ba *Br. Radziszewski* u. *A. Sokolowski* 143. Dinitrobenzoës. durch Oxydation von Dinitrotoluol *C. Wurster* 148. Isomer. Dinitrobenzoës. u. ihr Zusammenhang mit den Phenylendiaminen *C. Wurster* u. *G. Ambühl* 213. Biazoxybenzoës. *A. Michler* 420, Nitrobiazoxybenzoës. 421, Einwirkg. von nascent. H auf Biazoxybenzoësäure 422, Isobiazoxybenzoës., Einwirkg. von H 422. 423. Dinitroazobenzoësäure *Golubeff* 487. Uebergang von den isomer. Chloranilinen zu den entsprechend. Chlorbenzoësäur. *F. Beilstein* u. *A. Kurba-*

Digitized by Google

tow 487. Ueberführg. von β-Benzoylbenzoës. in Anthrachinon *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 578, *C. Liebermann* 605. Tihydrobenzoës. *Fr. Frerichs* 793, Dithio-, Metabromthihydrobenzoës. 794. 795. Dinitrobenzoylbenzoës. *H. Plascuda* u. *Th. Zincke* 984. α- u. β-Benzoylbenzoës. *H. Plascuda* 986. Dibrombenzoës. aus Cyankalium u. Nitrodibrombenzol *V. v. Richter* 1147. Dibenzoylbenzoësäuren *E. Weber* u. *Th. Zincke* 1154. Toluylbenzoës. *J. Weiler* 1184. Einwirkg. von Salpeter-Schwefelsäure auf Orthonitrobenzoës. *Pet. Griess* 1223, Darstellg. von Orthonitrobenzoës. 1223 Anmerkg., Darstellung isomer. Dinitrobenzoësäuren 1223. Orthobrombenzoës. *Th. Zincke* 1502. Metazoxybenzoës. *Pet. Griess* 1609, Orthoazoxybenzoës. 1611, Orthohydrazobenzoës. 1612. Einwirkg. von Jodäthyl auf azobenzoësaur. Silber *P. Golubeff* 1651. Darstellg. der Methyloxybenzoësäure *W. Körner* u. *P. Corbetta* 1732 Anmerkg.

Benzoïn. Benzoïn u. Desoxybenzoïn in Dibenzyl übergeführt *H. Goldenberg* 286, Benzoïnpinakon 287, *A. Sagumeni* 1651.

Benzol. Constitut. des Dinitrobenzols *H. Salkowski* 42 ff. 873, *C. Wurster* 148, *C. Wurster* u. *G. Ambühl* 213, *C. Wurster* u. *U. Grubenmann* 420. Zur Constitut. d. Benzolkörper *Theod. Petersen* 58, *R. Fittig* 181, *E. Wroblevsky* 1060, *R. Fittig* u. *Ernst Mager* 1175, *W. Körner* 1461, *C. Wurster* u. *E. Nölting* 1564. Specif. Gewicht u. Ausdehng. des Benzols *G. Pisati* u. *E. Paternò* 82. Aethylbenzolalkohol *Br. Radziszewski* 142. Di- u. Trinitrobenzol aus β-Dinitranilin *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Thiobenzol *J. Krafft* 384. Einwirkg. des ameisensaur. Na auf benzoldisulfonsaur. K *H. E. Armstrong* 406. Ueberführg. des Dinitrobenzols in Dibrombenzol *C. Wurster* u. *W. Grubenmann* 416, Bromnitrobenzol 417, Nitrodibrombenzol 419. Einwirkung von Natriumamalgam auf Binitrobenzol *A. Michler* 423. Neues Dinitrobenzol *A. Rinne* u. *Th. Zincke* 869. Constitut. der Dioxybenzole *H. Salkowski* 1008. Darstellg. u. Eigenschaft. des Triphenylbenzols *C. Engler* u. *H. E. Berthold* 1123. Formel u. Darstellung des Bromäthylbenzols *C. Engler* u. *H. Bethge* 1126, Chloräthylbenzol 1127, Monochlorbutylbenzol 1128. Thiobenzol, Bromthiobenzol *Th. Krafft* 1164, Chlor-, Jod-, Oxythiobenzol, Thiobenzolsulfosäure 1165. Aethylbenzolsulfonsäuren *P. Chrustschoff* 1166. Nitrobrombenzol *R. Fittig* und *E. Mager* 1175. 1179, Dioxybenzol 1177. Verbindungen von Brom- und Chlorbenzol mit Chloral *Othmar Zeidler* 1180. Brombenzolsulfosäur. *E. Nölting* 1310, Brombenzoldisulfosäure 1311. Anhydrobenzoyldiamidobenzol *C. Stöver* 1316, Nitro-, Amidobenzoyldiamidobenzol 1317. Amidosulfobenzolsäuren *Limpricht* u. *Berndsen* 1351, Bromsulfobenzolsäur. 1352. Diphenylbenzol *E. Schmidt* 1365. Ortho-(drittes) dinitrobenzol *A. Rinne* u. *Th. Zincke* 1372. Zusammenhang substituirter Benzole u. Phenole *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1395. Dimethyläthylbenzol *Osc. Jacobsen* 1433, Dimethyläthylbenzolsulfosäure, Tribrom-, Trinitrodimethyläthylbenzol 1434, Methyldiäthylbenzol 1435, Triäthylbenzol 1436. Dinitrodioxybenzol *R. Biedermann* u. *Ledoux* 1532. Ueb. die isomer. Dibrombenzole *V. Meyer* 1560, Nitroderivate derselben 1562. Tetrabrombenzol *C. Wurster* u. *E. Nölting* 1564. Einwirkg. von alkoholisch. Kalilauge auf Dichlornitrobenzol, Tetrachloroxazobenzol *A. Laubenheimer* 1600. 1. 3 Dichlorbenzol *O. N. Witt* 1602, Dichlornitrobenzol 1603. 1604. Diazobenzol-Amidobrombenzol, Diazobrombenz.-Amidobenzol *Pet. Griess*

Digitized by Google

1618. Nitrosobenzol *A. Baeyer* 1639. Zur Constitut. des Benzols *A. Ladenburg* 1684. Isomere Dichlorbenzole *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1759, Chlornitrobenzol 1761. Chlornitrobenzol durch directe Chlorirung des Nitrobenzols *Aug. Laubenheimer* 1765. Ueber den Zusammenhang zwischen Bi- u. Triderivaten des Benzols *C. Böttinger* 1779.

Benzonitril. Amidobenzonitrile, Nitrobenzonitrile *A. Fricke* 1321.

Benzophenon. Dimethylbenzophenon *J. Weiler* 1183, Benzophenondicarbonsäure 1185. Reduct. des Benzophenons *W. Städel* 1480, *P. Barbier* 1548, *C. Gräbe* 1624.

Benzoyl. Nitrobenzoylchlorid *M. Mac Hugh* 1269.

Benzyl. Einwirkg. von Jodäthyl auf Tribenzylamin *G. Vasca-Lanza* 82. Einwirk. v. Wasser i. d. Hitze a. Benzylchlorid *Th. Zincke* 277. Einwirkg. v. Chlorbenzyl auf Campher *Tommasi* 259. 599. Benzyldimethylsulfinjodid *C. Schöller* 1275, Benzyldiäthylsulfinchlorid 1277. Dibenzyldiselenid *C. L. Jackson* 1277, benzylselenige Säure 1278. Reduct. des Dibenzylketons mit HJ u. P *C. Gräbe* 1627. Dibenzyl s. auch u. D.

Bernsteinsäure, neue Synthese *A. Steiner* 184. Tri- u. Tetrabrombernsteinsäure, Löslichkeit der Bernsteins. in Wasser *Bourgoin* 187. 654. Synthese der Tetramethylbernsteinsäure *C. Hell* u. *A. Wittekind* 319. Acetobernsteinsäureester *Conrad* 689. 892. Oxydat. von Bernsteins. mit Salpeters. *E. Erlenmeyer, O. Sigel* u. *L. Belli* 696. Diacetbernsteinsäureester *Rügheimer* 892.

Beryllium. Beryllium-Palladiumchlorid *A. Welkow* 38. Beryllium-Platinchlorid *J. Thomsen* 75. Untersuchungen über Berylliumverbindungen *A. Atterberg* 472. Beryllium-Palladiumchlorür *A. Welkow* 803, Beryllium-Wismuthjodid, Beryllium-Antimonjodid 804.

Beton (Pat.) *C. F. Sebille* 659. Hydraulisch. Beton (Pat.) *J. Drevet* 661.

Betriebskraft, eine neue (Pat.) *E. Partington* 194, *J. Young* 196.

Bier, Mittel das Sauerwerden desselb. zu verhüten *H. Bethell* 1028.

Bierfässer, Reinigung (Pat.) *R. J. Fremlin* 1554.

Bilirubin *Thudichum* 1551.

Biuret. Silber-Biuret *J. Bonné* und *H. Goldenberg* 287.

Bixin *C. Etti* 446.

Blau, ägyptisches, Analyse und Darstellung *H. de Fontenay* 595.

Blausäure, Nachweis ders. *Fr. Selmi* 80. Ein Polymeres der Blausäure *R. Wippermann* 767.

Blei, Auffindung in Wasser *Mayençon* u. *Bergeret* 262. Löslichkeit v. Chlorblei in Glycerin *C. H. Piesse* 599. Einwirkung von Salzlösungen auf Blei *Fordos* 654. Einwirkung von H Cl auf Blei-Antimonlegirungen *H. v. der Planitz* 1664.

Bleichflüssigkeit (Pat.) *H. B. Barnett* u. *W. B. M. Stade* 827, *H. Deacon* 1030.

Bleichkalk, üb. das Wesen desselb. *C. Göpner* 270, *C. Schorlemmer* 682.

Bleikammerkrystalle, Constitution *A. Michaelis* u. *O. Schumann* 1075.

Bleiweissfabrikation (Pat.) *W. Marriott* 1030, *G. Haseltine* 1466.

Blitzröhren *F. Römer* 1539.

Blutfarbstoff, Bereitg. *Béchamp* 595, *C. Paquelin* und *L. Jolly* 1549.

Blutgerinnung an der Luft, Ursache *E. Matthieu* u. *V. Urbain* 1545. 1546.

Blutumlauf, Demonstration der Phänomene desselben *Schützenberger* 484.

Borax. Ueb. Bildung prismatisch. u. octaëdrisch. Boraxkrystalle *Gernez* 123. Ueb. Fällung von Thonerde mit Borax *C. Jehn* 675.

Borneen *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 626.

Borsäure. Natriumborate *R. Benedikt*

Digitized by Google

700 ff., Bariumborat 703. Fluoxyborsäure *A. Basarow* 823. Fluorborsäure und ihre Salze *derselbe* 1121.

Braunfärben u. Drucken von Zeugen (Pat.) *C. Dreyfus* 195.

Brenner. Universalbrenner *Rob. Müncke* 284.

Brennmaterial, s. u. Feuermaterial.

Brenz-, s. auch Pyro-.

Brenzcatechin, Unterschied seiner Reaction. von denen d. Protocatechusäure *F. Tiemann* und *W. Haarmann* 619. Vorkom. von Brenzcatech. in Kinderharn *J. Müller* 1526. Einwirkg. von Br und Wasser auf Bromobrenzcatechin *Stenhouse* 1550.

Brenzterebinsäure *R. Fittig* und *B. Mielck* 649.

Brom. Darstellung von Brom-Jod, directe Vereinig. mit Olefinen *Maxwell Simpson* 130.

Bromal *A. Pinner* 1501.

Bronze. Analysen antiker Bronze *Flight* 1460.

Brucin, mikrochemisches Verhalten *Fr. Selmi* 80.

Brunnenkresse, ätherisch. Oel derselben *A. W. Hofmann* 520.

Butan. Nitrobutan *Eug. Demole* 710. 790, Verhalten gegen Eisen u. Essigsäure 711. Tertiäres Nitrobutan *J. Tscherniak* 962. Secundär. Nitrobutan *V. Meyer* u. *J. Locher* 1507.

Butter, Emulsion *A. Schischkoff* 486.

Buttersäure. Monobromisobuttersäureäthylester *C. Hell* u. *A. Wittekind* 320. Ueberführg. von Monobrombuttersäure in Crotons. *C. Hell* u. *E. Lauber* 560, α-Aethyloxybutters. 564. Oxydation von Butters. mit Salpeters. *E. Erlenmeyer, O. Sigel* und *L. Belli* 696. Normale Sulfobutters. *Grabowsky* 1650.

Butyl. Oxydationsprodukte des Isobutylalkohols *G. Krämer* 252, *E. Schmidt* 1361 Secundär. normaler Butyläther *Fr. Kessel* 291. Methylbutylketon *A. Buttlerow* 729. Isobutyldimethylcarbinol *Pawlow* 729, *Buttlerow* 1457. Butylnitrolsäure *E. Demole* 790. Secundäres Butylmercaptan *S. Reymann* 1287, Butylsulfid, Butylamin 1289. Butylpseudonitrol *V. Meyer* u. *J. Locher* 1509. Einwirkg. von Br auf Isobutylalkohol *E. Hardy* 1547. Normales Butylsulfoxyd, Butylsulfon *H. Grabowsky* 1650. Neue Synthese des secundär. Butylalkohols *Kanonnikow* u. *A. Saytzeff* 1650. Methylbutylcarbinol *T. W. Morgan* 1793.

Butylen. Butylensenföle *A. W. Hofmann* 509. Butylendiamin *ders.* 515.

Butyryl. Isobutyramid *R. Münch* 1372.

Buxin. Parabuxin *Pavesi* u. *Rotondi* 590.

C.

Cadmiumkrystalle, Darstellung *H. Kämmerer* 1724.

Cäsium. Antimonchlorid als Reagens auf Cäsiumsalze *R. Godeffroy* 375.

Calcium. Verhalt. von Calciumcarbonat bei Digestion mit Schwefel u. Wasser *Cossa* 360, *Polacci* 819. 1295. 1462, *Belucci* ebendas.

Camphen *Riban* 1797.

Campher. Einwirkung von Benzylchlorid auf den Campher der Laurineen *Tommasi* 259. 599. Oxydationsprodukte des Camphers *J Kachler* 1728.

Campobellogelb *C. Liebermann* und *Aug. Dittler* 244.

Capejutol *Wright* u. *T. Lambert* 598.

Capronsäure, Oxydat. mit Salpeters. *E. Erlenmeyer, O. Sigel* u. *L. Belli* 696. Isomer. Caprons. *A. Wischnegrodsky* 730.

Caprylsäure. Amidocapryls. u. Hydroxycapryls. *E. Erlenmeyer* und *O. Sigel* 697. Nitril u. Amid der Hydroxycapryls., Amid d. Amidocapryls. *dieselben* 1108.

Carbamid u. Carbanilid, s. u. Harnstoff.

Carbamidole *W. Lossen* 842.

Carbazol aus Methyldiphenylamin *C. Gräbe* 49.

Digitized by Google

Carbimid. Carbodiphenylimid, Bildg. *W. Weith* 10, Polymerisirung 11. Ueberführung in Diphenylharnstoff 12, in α-Triphenylguanidin 13. 14, Einwirkung von H_2S auf Carbodiphenylimid 14. 1303. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Carbodiphenylimid *W. Weith* u. *A. Landolt* 1308.

Carbonisiren von Thon, Gyps u. s. w. (Pat.) *G. H. Smith* 1297.

Carbonyle *Berthelot* 1648.

Cement (Pat.) *J. R. Williams* 1029, *H. A. Bonneville* 1467.

Cer. Neutralisationswärme des Ceroxyds *J. Thomsen* 31. Ein Fluorphosphat des Ceriums *Radominski* 483.

Cerebrin, Verfahren zur Reindarstellg. *Bourgoin* 1039.

Cerit, Krystallform *A. E. Nordenskiöld* 476.

Ceten, Cetensülfosäure *Lasarenko* 125.

Chenopodin, identisch mit Leucin *v. Gorup-Besanez* 147.

Chinagras, Zubereitg. (Pat.) *L. Duffaud* u. *W. H. Frear* 743.

Chinin, Bestimmung in der Chinarinde *Perret* 735.

Chinizarin *A. Baeyer* und *H. Caro* 973. 976.

Chinolinbasen, physiologische Wirkg. *M'Kendrick* u. *Dewar* 1458.

Chinon, Constitut. *H. Salkowski* 1011, *H. E. Armstrong* u. *F. D. Brown* 1025.

Chlor. Ueb. *Deacon's* Chlorbereitungsprocess *Rob. Hasenclever* 2. Behandlung verdünnt. Chlors (Pat.) *W. Weldon* 133. Ueber die Fortschritte in der Chlorfabrikation *Lunge* 1527. Chlorgewinng. (Pat.) *H. Deacon* 1552. Ueber *Grove's* Methode organische Körper zu chloriren *C. Schorlemmer* 1792.

Chloral. Einwirkg. von H_2S u. P_2S_5 auf Chloral *E. Paternò* u. *Oglialoro* 80. Einwirkg. von H_2S auf Chloralhydrat *G. Wyss* 211. Ueber Verbindg. von Chloral mit Albumin *H. Byasson* 362. Verhalten von Chlorhydrat beim Aufbewahren *Personne* 484. Alkoholderivate des Chlorals *L. Henry* 762, Verbindung von Chloral mit dem Monochlorhydrin des Glycols 763, mit Aethyllactat, mit Glycol 764. Verbindungen von Chloral mit Chlor- u. Brombenzol *Othm. Zeidler* 1180. Einwirkung von Br auf Chloral *A. Oglialoro* 1461. Verbindung von Chloral mit Allylalkohol *ders.* 1462. Ursache der hypnotisch. Wirkung des Chlorals *Tanret* 1544.

Chloralid *Personne* 737.

Chlorcyan, Gefahr bei seiner Bereitung *Weith* 1745.

Chlorhydrin. Ueber die Chlorhydrine *L. Henry* 67. Chlorobromhydrin *ders.* 757.

Chlorige Säure. Einwirkung von $KClO_2$ auf PCl_3O u. von Cl_2O_3 auf PCl_5 *W. Spring* 1584.

Chlorkohlenstoff, Verhalten gegen Jodaluminium *Gustavson* 128.

Chloroform, Einwirkung a. Natriumessigäther *A. Oppenheim* und *S. Pfaff* 929.

Chlorophyll, Veränderung. im Absorptionsspectrum durch Behandlung mit Schwefelammon. *J. Chautard* 262. Entfärbung von Chlorophyllösung d. Magnesiumlicht *A. Cossa* 358. Veränderung v. Chlorophyll durch Säuren *E. Filhol* 1543.

Chrom. Darstellung von Chromsuperoxyd *H. Schiff* 81.

Chromalaun, Krystallisationsfähigkeit und Ueberführung der beiden Modification. in einander *D. Gernez* 1791, *Lecoq de Boisbaudran* 1799.

Chromsäure. Ueber Chromsäurederivate *H. Schiff* 591. Färben mit Chromsäure *E. Jacquemin* 1541.

Chrysean, *O. Wallach* 903.

Chrysen, *Ernst Schmidt* 1367. 1521, *C. Liebermann* 1407.

Chrysin, Constitut. . *Piccard* 888, Chlorchrysin 890.

Digitized by Google

Chrysochinon *C. Gräbe* 782, Verhalten zu Natronkalk 783 (*Ernst Schmidt* 1366), zu Ammoniak 785.
Citraconsäure *G. A. Barbaglia* 466.
Citronensäure, ein Anhydrid derselben *A. P. N. Franchimont* 216.
Cloakenwasser, Behandlung (Pat.) *J. Brown* 195, *General Scott* 660. 1035. 1465, *E. Hills* 1031, *D. Curror* u. *J. Dewar* 1032, *F. Jacobsen* 1466.
Cochlearia officinalis, Synthese d. äther. Oels ders. *A. W. Hofmann* 508.
Codeïn. Diacetylcodeïn *C. R. A. Wright* 1550, Dibutyrylcodeïn 1651, Dibenzoylcodeïn 1652.
Cörulignon *A. W. Hofmann* 78.
Colloïdin *Cazeneuve, Gautier* und *Daremberg* 952.
Colombo. Analyse eines Mineralw. von San Col. *Pavesi* u. *Rotondi* 590.
Colophen *Riban* 1541.
Coniferin *Ferd. Tiemann* und *Wilh. Haarmann* 608 ff., Spaltungsprodukte 611 ff., Constitut. 623.
Conservirung von Nahrungsmitteln (Pat.) *W. R. Lake* 601, *de Malortie* und *J. E. T. Woods* 1296. Conservirung von Früchten (Pat.) *H. A. Dufrené* 660. Conservirung v. Fleisch (Pat.) *S. Hickson* 1296, *E. Metge* u. *F. N. C. Vuibert* 1656.
Correspondenzen. Correspondenz aus Florenz *H. Schiff* 80. 358. 589. 817. 1294. 1461. 1640. Correspond. aus Paris *A. Henninger* 119. 185. 261. 361. 480. 592. 653. 735. 819. 950. 1035. 1443. 1540. 1644. 1788. 1794. Correspondenz aus St. Petersburg *A. Kuhlberg* 125. 486. 728. 1454. 1650. Correspondenz a. London *R. Gerstl* 129. 259. 363. 597. 739. 825. 1023. 1457. 1550. 1651. 1792. Correspondenz aus Lund *C. W. Blomstrand* 469. Correspondenz aus Zürich *R. Gnehm* 1740. Bericht über d. chemischen Theil d. 47. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte zu Breslau *Rud. Biedermann* und *H. Römer* 1523. Patentspecificationen für Grossbritannien u. Irland 131. 192. 600. 658. 741. 827. 1027. 1296. 1464. 1552. 1655.
Crotonchloral, Verbindung mit Benzol *E. Hepp* 1420.
Crotonsäure. Uebergang der Isocrotonsäure in gewöhnliche Crotons., Constitut. d. Crotonsäuren *V. Hemilian* 297. Einfache Bildungsw. d. Crotons. *C. Hell* u. *E. Lauber* 560, Schmelzpunkt der Crotonsäure 563.
Crotonyl. Crotonylsenföl *A. W. Hofmann* 514 ff., Crotonylbromid 517.
Cuminsäure. Amidocuminsäuren *E. Paternò* und *Fileti* 81.
Cumol, spec. Gew. und Ausdehnung *G. Pisati* und *E. Paternò* 82.
Cyamelursäure *J. Volhard* 100.
Cyanverbindungen, Wärmeconstant. u. Bildungswärme *Berthelot* 656.
Cyanamid, Structurformel *W. Weith* 16. Vortheilhafte Darstellung des Cyanamids *J. Volhard* 100. Polymeres Diphenylcyanamid *W. Weith* 843. 848 ff. Verhalten des Cyanamids zu Oxaläther *E. Mulder* 1631, zu H Cl *E. Mulder* u. *J. A. Roorda Smit* 1634, zu H_2S 1635.
Cyankalium, Nachweis neben gelb. Blutlaugensalz bei toxykologischen Analysen *E. Jacquemin* 1799.
Cyanüre, Darstellg. organ. *O. Witt* 1531.
Cyanwasserstoff (s. a. Blausäure). Tricyanwasserst. *R. Wippermann* 767.
Cymol aus dem ätherischen Oel von *Eucalyptus globulus A. Faust* und *J. Homeyer* 68, *A. Oppenheim* und *S. Pfaff* 627. Salze der Camphocymolsulfosäure *E. Paternò* 81. 591. Salze der Terebencymolsulfosäure *E. Paternò* und *Spica* ebend. Spec. Gew. und Ausdehnung verschiedener Cymole *G. Pisati* u. *E. Paternò* 82. Ueber aus normal. Propylbromür u. kryst. Bromtoluol dargestelltes synthetisches Cymol *F. Fittica* 323. Cymol aus Capejutöl *Wright* u. *T. Lambert*

Digitized by Google

598. Cymol aus Tereben, aus Borneen und Geranien *A. Oppenheim* und *S. Pfaff* 626. Ueber die Constitut. d. Terpentinölcymols *R. Fittig* und *B. Mielck* 651. Eine zweite Cymolsulfosäure *F. Fittica* 1360. 1528.
Cynen *A. Faust* und *J. Homeyer* 1427.

D.

Darmstein des Störs, Analyse *Mermet* und *Delachanal* 1039.
Dehydracetsäure, Constit. *A. Oppenheim* und *S. Pfaff* 935.
Dehydrotriacetonamin *W. Heintz* 1520.
Dendritische Flecke auf Papier *G. H. Adrian* 825.
Desinficirungsflüssigkeit (Pat.) *H. B. Barnett* und *W. B. M. Stade* 827. 828.
Diverbindungen, s. auch die einfachen Verbindungen.
Destillation von Kohle u. bituminös. Schiefer *J. Pertison* 1553.
Diacetonamin, Diacetonhydramin *N. Sokoloff* und *P. Latschinoff* 1384. 1776, *W. Heintz* 1518. 1519.
Diacetsäure. Aethyldiacetsäure *Wm. G. Mixter* 503, *E. Lippmann* 694.
Diamant. Ueber die diamantführenden Gesteine Südafrikas *Maskelyne* und *Flight* 1026.
Dibenzyl. Oxydibenzylsulfos., Dioxydibenzyl *R. Kade* 239. Verhalten d. Dibenzyls in der Hitze *P. Barbier* 1036. S. auch u. Benzyl.
Dicyandiamidin, Synthese u. Constitut. *E. Baumann* 446. 1766. 1773, kohlensaur. und doppeltkohlensaur. 1767. 1769, freies 1771, Oxydation 1771. Ueberführung in Harnstoff 1772.
Didym. Neutralisationswärme d. Didymoxyds *J. Thomsen* 31. Darstellg. des Didyms und Verbindungen *Fr. Frerichs* 798.
Diffusion von Gasen durch d. Wandungen der Seifenblasen *Fr. G. C. Müller* 1401. 1762.
Dinaphtyl, Chlor-, Brom- u. Sulfoderivate *W. Smith* 1023. S. auch u. Naphtyl.
Diphensäureäthyläther, Dibromdiphensäure *E. Ostermayer* 1091. Metadiamidodiphensäure *Pet. Griess* 1611.
Diphenyl. Nitrodiphenyl, Amidodiphenyl, Diphenylmonosulfosäure, Diphenylphenol, Chlordiphenyl, Dinitrodiphenyl, Bromnitrodiphenyl, Amidonitrodiphenyl, Diamidodiphenyl (Benzidin), Isoamidonitrodiphenyl *G. Schultz* 52 ff. Nitrodiphenyl, Amidodiphenyl *A. Osten* 171, Monohydroxyldiphenyl, Acetamidodiphenyl, gebromt. Amidodiphenyl, Amidosulfodiphenyl 173. Diphenylphenylketon *J. Weiler* 1189. Einwirkung der Hitze auf ein Gemenge von Diphenyldampf u. Aethylengas *Barbier* 1445. S. auch u. Phenyl.
Diphenylen. Neue Bildung des Diphenylenoxyds *C. Gräbe* 396, *Behr* und *van Dorp* 398, *Ph. Barbier* 1649. Dampfdichte des Diphenylendisulfids *C. Gräbe* 397 Anmerkg. Reduction d. Diphenylenketons m. HJ u. P *ders.* 1625. Ueber Siedepunktsdifferenzen zwischen Diphenylen- u. Diphenylverbindungen *ders.* 1629. Einwirkg. von nascent. H auf Diphenylenketon *Ph. Barbier* 1649.
Diselenätholsäure *B. Proskauer* 1280.
Disulfometholsäure *G. A. Smyth* 1240. Disulfometholsäure aus Disulfocyanmethylen *J. Lermontoff* 1283.
Ditolyl. Einwirkg. von Hitze auf daslb. *Barbier* 1444. S. auch unter Tolyl.
Draht, Urs. d. Brüchigk. *D. Sévoz* 1644.
Drehung. Gesetz der multiplen Drehungen *E. Mulder* 1329.
Dünger, künstlich. (Pat.) *J. B. Tongue* 134, *J. Mc. Dougall* 1467. Conc. Dünger (Pat.) *E. Packard* 600. Mineraldünger (Pat.) *J. Mc. Dougall* 744. Bereitg. von Düngerphosphaten (Pat.) *B. Tanner* 829. Dünger aus Cloakenwassern (Pat.) *Scott* 1467.
Dufrenoysit *R. W. E. Mac Ivor* 1459.

Digitized by Google

Durol, neue Darstellungsweise *P. Jannasch* 692.

E.

Eberesche, Decoct derselben (Pat.) *C. v. Hennings* 1033.

Eisen. Eisen u. Stahlfabrikation (Pat.) *W. Gorman* 132, *J. Henderson* 600, *C. M. Tessié du Motay* 600, *W. R. Lake* 658, *C. W. Siemens* 827. 1033, *T. R. Horton* 1029, *F. Hahn* 1030, *T.* u. *J. W. Richardson* u. *A. Spencer* 1033. Darstellung von Stahl und Gusseisen (Pat.) *G. Haseltine* 195. Darstellung von rein. reducirt. Eisen *Crolas* 597. Raffination v. Roheisen (Pat.) *L. D. B. Gordon* 603, *J. H. Johnson* 742. Entschwefeln von Roheisen (Pat.) *J. R. Wright* und *A. Alexander* 659. Verwerthung von Eisenfeil- u. Eisendrehspänen (Pat.) *J. Thornton* 659. Verarbeitung von Eisenoxyd aus Gaswerken (Pat.) *Pollard, Schofield* u. *Butel* 661. Ueber die Veränderungen bei Verwandlung von Eisen in Cementstahl *Boussingault* 821. Ueber die beim Auflösen von Gusseisen gebildet. Kohlenwasserstoffe *Cloëz* 823. Roheisengewinnung (Pat.) *H. Larkin, A. Leighton* u. *W. White* 829. Darstellung von Gussstahl und Raffination v. Roheisen (Pat.) *E. W. Newton* 1034. Verhalten des Eisens zu Salpetersäure *Renard* 1447. 1541. Passivität des Eisens *P. de Regnon* 1451. Eisengehalt des Harns u. der Milch *Magnier* 1796.

Eisensalze im Dünndarm d. Menschen *Král* 1535.

Eiweiss, durch Wärme nicht coagulirbares *Gautier* 952.

Elektrisches Licht (Pat.) *S. K. Konn* 1296.

Elektrochemische Phänomene *Becquerel* 1443.

Elektrolyse der neutralen u. sauren kohlensaur. Alkalien *P. A. Favre* u. *F. Roche* 950.

Elementaranalyse, organische *A. Mitscherlich* 1528.

Elemente. Ueb. die Natur der Elem. *Mendelejew* 128.

Emaille auf Steingut (Pat.) *G. Smith* 744.

Eosin als Indicator beim Titriren *O. Meister* 1743.

Erbium. Neutralisationswärme des Erbiumoxyds *J. Thomson* 31.

Erythrit, Darstellg. *A. W. Hofmann* 512 Anmerkg.

Essig, Reinigung des rohen (Pat.) *J. Steedman* 830.

Essigsäure, molekulare Verbindung mit Br u. HBr *A. Steiner* 184. Einwirkg. v. Isobutyljodid auf Natriumessigäther *Wm. G. Mixter* 499, dibutylirtes Aethylacetoacetat 501, Einwirkg. v. Acetylchlorid auf Natriumessigäther 502. Aethyldiacetsäure *ders.* 503, *E. Lippmann* 694. Gebromte Aether d. Essigsäure *A. Steiner* 504. 1284, *Grimaux* 738. Vorkommen des Nitrils der Phenylessigs. *A. W. Hofmann* 519. 1293. Ueber Darstellung von Essigäther *E. Paternò* 592. Kalium- u. Natriumtriacetat *H. Lescoeur* 653. Einwirkg. von Na auf Acetylessigester *Wislicenus* 684, Einwirkung von Benzylchlorür, Benzoylchlorür, Monochloressigester auf Natracetessigester 685, Einwirkung von Na auf Aethacetessigester, von Aethylbromid auf Naträthacetessigester, Bildg. von Diäthacetessigester bei Einwirkg. von Jodäthyl auf Natracetessigester und Natriumäthylat 686. Spaltung von Acetessigester in Aethylacetal und Dehydracetsäure *Conrad* 688. Einwirkg. von CO_2 u. Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester *ders.* und *Goldenberg* 689. Benzoylacetessigsäureester *J. Bonné* 689. Benzylacetessigester *L. Ehrlich* 690. Additionsprodukt von Bromessigs. u. Methylsulfid und Derivate *Crum Brown* u. *E. A. Letts* 695. Trimethylessigs.,

Digitized by Google

Identität mit Pinalins., Salze, Methyl- u. Aethyläther, Aether des Trimethylcarbinols, Trimethylacetylchlorid *A. Buttlerow* 728, Anhydrid der Trimethylessigs. 729. Dimethyläthylessigs. *Wischnegrodsky* 730. Oxypseudopropylessigs. *Ley* u. *Popoff* 732. Einwirkg. von Chloroform auf Natriumessigäther *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 929. Elektrolyse des Kaliumphenylacetats *T. Slawik* 1051 ff., der freien Phenylessigsäure 1054, Oxydat. der Phenylessigs. 1055. Thioessigsäurephenyläther *W. Michler* 1312, Thioessigsäureäthyläther 1313. Verhalten von Cyanessigsäure beim Erwärmen *J. van't Hoff* 1382, Cyanessigsäureäthyläther, Einwirkung von Br auf Cyanessigs., Umwandlung von Cyanessigs. in Malons. 1383. 1571.

Eucalypten *A. Faust* u. *J. Homeyer* 66, *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 626.

Eucalyptol *A. Faust* u. *J. Homeyer* 63.

Eucalyptusöl *A. Faust* u. *J. Homeyer* 1429.

F.

Färben von Woll- und Baumwollgespinnsten (Pat.) *J. C. Ramsdon* u. *J. M. Tankard* 1033.

Färbereiabflusswasser, Behandlg. (Pat.) *J. Higgin* 1298.

Farbstoff, neuer (Pat.) *P. P. F. Micheá* 743. Gewinnung von Farbstoff aus Farbhölzern (Pat.) *C. Rave* 1029. Farbstoffe v. Croissant u. Bretonnière *O. Witt* 1530. 1746.

Farinasuppe (Pat.) *E. H. Huch* 1467.

Fehling'sche Lösung, Reduction durch reines Wasser *E. Boivin* und *D. Loiseau* 1790.

Fermentwirkungen, zur Theorie ders. *M. Traube* 115. Diastatisch. u. peptonbildend. Ferment in d. Wickensamen *v. Gorup-Besanez* 1478. S. a. Gährung und Hefe.

Fettsäuren, Darstellung ihren Chloranhydride *Kanonnikow* 1650.

Feuerfestes Material (Pat.) *S. J. Payne* 131, *T. Williams* 1297. Feuerfeste Ziegel (Pat.) *R. F. L. Jenner* 1032.

Feuermaterial, künstlich. (Pat.) *T. R. Crampton* 194, *J. Deere* 600, *T. H. Cotton* 1032, *C. D. Abel* 1033, *W. G.* u. *R. E. R. Martin* 1554.

Fibrin Kochsalzlösung, Verhalt. ders. *A. Gautier* 1450.

Filter für Trinkwasser (Pat.) *Bischof* 1464. Filtrirkohle für Cloakenwasser (Pat.) *J. Robey* 1466.

Firniss für Eisen und andere Metalle (Pat.) *T. Bagley* 1031. Klären von Firniss (Pat.) *W. R. Lake* 1035.

Fischbein, künstliches (Pat.) *W. Birch* 1032.

Flachs, Zubereitung (Pat.) *L. Duffaud* u. *W. H. Frear* 744.

Flammen, umgekehrte *Landolt* 1526.

Fleischextract (Pat.) *T. F. Hensly* 1465.

Fluor. Fluoxyborsäure *A. Basarow* 823. Fluorborsäure und ihre Salze *derselbe* 1121.

Fluoren. Versuche zur Synthese desselben *P. Barbier* 1548. Constitut. u. Bromverbdg. *ders.* 1648, Fluorenchinon, Fluorenalkohol 1649.

Fluorescein *E. Fischer* 1211, Diacetyl-, Dibenzoylfluorescein, Einwirkg. von PCl_5 auf Fluorescein, Verbindg. v. Fluorescein mit SO_2 1213.

Flussspath, Verhalt. zu Aluminiumsulfat *Friedel* 1446.

Formoguanamin *M. Nencki* 1584.

Fractionirte Destillation, verbesserte Apparate zu derselben *Le Bel* u. *A. Henninger* 1039. 1084, *Glinsky* 1650.

G.

Gährung. Zur Gährungsfrage *J. Moritz* 156. 434, *Oscar Brefeld* 281, *Adolf Mayer* 579, *H. Struve* 1327, *M. Traube* 1402, *Fr. Mohr* 1421. Gährung von Früchten unter Luftabschluss *Pasteur, G. Lechartier* und *F. Bellamy* 1645. S. auch Ferment und Hefe.

Digitized by Google

Galaktin *F. Selmi* 1463.
Gallussäure, Verhalten von Br zu derselben *Stenhouse* 1653.
Galvanische Leitungsfähigkeit geschmolz. Salze *Ferdinand Braun* 958. Galvanisches Vergolden u. Versilbern (Pat.) *T. Petitjean* 1034.
Gas. Reinigung von Leuchtgas (Pat.) *E. L. Owen* 134, *G. Spencer* 661. Gasbereitg. u. Anfertigung von künstlich. Feuermaterial (Pat.) *T. R. Crampton* 194. Gasfabrikation (Pat.) *Young, Scott* u. *Stephens* 658, *J. F. Parker* u. *A. Wade* 659, *W. D. Ruck* 742, *J. Mc. Kelvie* 745, *M. Williams* 1465, *C. W. Harrison* 1467, *W. Vincent* 1553, *P. Chappel* 1656. Erhöhung der Leuchtkraft des Gases (Pat.) *C. W. Harrison* 1299. Entschwefeln von Leuchtgas (Pat.) *Scott* 1465.
Gasanalyse, Apparat zu derselben *Dupré* 1446.
Gasentwickler, constanter *J. A. Nordblad* 479, *H. Kämmerer* 1724.
Gasmessapparat *Maumené* 1795.
Gaspipette von *Doyère*, Abänderung *Salet* 738.
Gasverdichtungsapparat *Kern* 1454.
Gehlenit *J. V. Janovsky* 109.
Generalversammlungsbericht 1803.
Genikal'scher Salzsee, Salzanalysen *G. Gustavson* 1454.
Gentianin (Gentisin) *H. Hlasiwetz* u. *J. Habermaun* 652.
Geranien *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 626.
Gerben. Neues Rohmaterial zum Gerben (Pat.) *P. P. F. Micheá* 743. Gerben von Häuten (Pat.) *H. H. Murdoch* 1030.
Gerbsäure. Gerbs. Eisenoxydul zur Injection von Holz *A. Hatzfeld* 262, *Boucherie* ebenda. Bestimmung der Gerbsäure *M. Prud'homme* 262, *Terreil* 362, *E. Schmidt* 363, *Pavesi* u. *Rotondi* 590, *Müntz* u. *Ramspacher* 1540. Reaction für Gerbs. *H. R. Procter* 598. Schädlicher Einfluss d. Gerbs. a. Pflanzenwachsthum *M. Mercadante* 1463.
Gesundheitskerzen (Pat.) *A. E. Webb* 1656.
Gewicht, Bestimmung des specifischen *O. Petersson* 477, *Aug. Piccini* 1641, *H. Schiff* ebendas. Anmerkg.
Glas. Ueber das Zerspringen der Glasröhren *Mendelejew* 126. Ueber die Entglasung d. Glases *Peligot* 261. Nachweis der Zersetzung des Glases durch warmes Wasser *Maschke* 1536.
Glaubersalzgewinnung (Patent) *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 1027.
Gleichungen, allgemeine, für chem. Reactionen *W. K. Clifford* 1652.
Glycerin. Glycerinmono- u. diformin *A. Henninger* 263. Ueber die dreifachen Glycerinderivate *L. Henry* 753. Brennbarkeit d. Glycerins *R. Godeffroy* 1566. Siedepunkt des Glycerins *A. Oppenheim* u. *M. Salzmann* 1622.
Glycocoll, Oxydation mit $KMnO_4$ *R. Engel* 1547.
Glycol, schnelle Darstellung *Eug. Demole* 641. 1567. Diformin d. Glycols *A. Henninger* 262, *Lorin* 1038.
Glykose, s. u. Zucker.
Gmelin's Handbuch *K. List* 1017.
Gold. Vergolden von Glas (Pat.) *Schwarzenbach* 1465. Wiedergewinng. von Gold a. goldarmen Bädern *Böttger* 1537.
Goldgelb *H. Wichelhaus* 176.
Graviren auf Kupfer *Bouquet de la Grye* 822.
Guanamin *M. Nencki* 776.
Guanidin. α-Triphenylguanidin durch Vereinigung von Carbodiphenylimid mit Anilin *W. Weith* 13, durch Einwirkung von H_2S auf Carbodiphenylimid *ders.* 14. Vortheilhafte Gewinnung v. Guanidin aus Rhodanammonium *J. Volhard* 95. Triphenylguanidin *C. Forster* 294, Diphenylguanidin 295, Allyl-Aethyl-Phenylguanidin-Quecksilberchlorid 296. Trichlorguanidin *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 731. Tetraphenylguanidin *W. Weith* 843 ff. Constitut. der Diphenylguanidine *W.*

Digitized by Google

Weith u. *B. Schröder* 937 ff., *A. W. Hofmann* 947 ff. Verbindg. von Sarkosin und Guanidin *E. Baumann* 1151. Isomeres d. Tryphenylguanidins *Eug. Sell* u. *G. Zierold* 1231. Dinitrodiphenylguanidin *A. Brückner* 1235. Mononitrodi- u. Mononitrotriphenylguanidin 1236. Diphenylirtes Guanidin *A. Steiner* 1246. Dissociation des α-Triphenylguanidins *W. Weith* 1306. Triparachlorphenylguanidin *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1490. Ditolylguanidin *A. W. Hofmann* 1739. Einwirkung von Säureanhydriden auf Guanidin *D. Mc. Creath* 1739.

Guanidodikohlensäureäther *M. Nencki* 1588.

Guanin im Lachssperma *J. Piccard* 1714.

Guanolin *M. Nencki* 1589.

Guanovulit *F. Wibel* 392.

Gummiarten, Reinigung (Pat.) *A. Morgan* 1031.

Gusseisen, s. u. Eisen.

Guttapercha, Reinigung (Pat.) *T. Cattel* 1553.

Gyps-Cement (Pat.) *W. R. Lake* 134. Analyse von Gypsarten *E. Landrin* 1450. Ursachen des Festwerdens des Gypses *ders.* 1544.

H.

Hämatinverbindungen *Cazeneuve* 1445.

Hämatosin *C. Paquelin* u. *L. Jolly* 1549.

Hämatoxylin als Indicator in der Acidimetrie *Maschke* 1536.

Hämoglobin, Einfluss der Alkaloïde auf gewisse Eigenschaften desselben *Ed. Schaer* 1345.

Häute, Behandlung derselben (Pat.) *S. S. Bateson* 193, *C. de Sainte-Marie* 1030, *J. Senior* 1297.

Halogenmetallverbindungen, Affinitätsverhältnisse derselben *Friedr. Gramp* 1721.

Haloïde, gegenseitige Verdrängung aus ihren Verbindungen *A. Potilizin* 733.

Harn, Acidität des normalen *J. Resch* 825. Neuer Bestandtheil des Hundeharns *M. Jaffe* 1669.

Harnfarbstoffe, zwei pathologische *F. Baumstark* 1170. Darstellung von Harnfarbstoff a. Blutfarbstoff *F. Hoppe-Seyler* 1065. Harnfarbstoffe aus der Indigogruppe *M. Nencki* 1593.

Harnsäure, Einwirkung von Jod auf dieselbe *F. Wurtz* 121. Synthetische Untersuchungen über Harnsäurederivate *Grimaux* 121. Ueberführung v. Harns. in Allantoïn *Ad. Claus* 227, Constitution 228. Harnsäurebestimmung *Magnier* 484. Sarkosinharns. *E. Baumann* 1152. Isoharnsäure *E. Mulder* 1633.

Harnstoff. Diphenylharnstoff a. Carbodiphenylimid *W. Weith* 12. Ueb. Darstellung von Sulfoharnstoff *J. Volhard* 92. Titrirung des Sulfoharnstoffs mit ammoniakal. Silberlösung *ders.* 102. Oxalylharnstoff (Parabans.) *Grimaux* 122. Nachweis von Harnstoff *Musculus* 124, *E. Baumann* 1766. Diäthylidensulfoharnst.-Ammoniak *M. Nencki* 162. Bromderivat d. Sulfoharnstoffs *Ad. Claus* 235, Einwirkung von Bromäthyl auf Sulfoharnstoff 236. Einwirkung von Mercuridphenylammonchlorür auf substituirte Thioharnstoffe *C. Forster* 294. Einwirkung von Trichloracetylchlorid auf Harnstoff *Meldola* u. *Tommasi* 365. Harnstoffbestimmung *Magnier* 484, *Russel* und *West* 825. Trichloracetylharnstoff *A. Clermont* 594. Einwirkung von Jod auf alkoholischen Chlorphenylsulfoharnstoff *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 730, Chlorphenylharnstoff 731. Sulfoharnstoff-Oxalsäureäther *M. Nencki* 779. Einwirkung von Schwefelharnstoff u. Schwefelkohlenstoff auf Silberharnstoff *J. Ponomareff* 821. Identität von Phenylcarbamidol mit Diphenylharnstoff *W. Lossen* 841. Einwirkung von Aethyloxalsäurechlorid auf Schwefelharnstoff *B. Peitzsch* 896. Constitut. des Harnstoffs *D. Tommasi*

Digitized by Google

1026. Dinitrosulfocarbanilid *A. Brückner* 1234, Dinitrocarbanilid, Mononitrosulfocarbanilid 1235, Mononitrocarbanilid 1236. Toluylensulfoharnstoff *R. Lussy* 1264. Einwirkung von H_2S auf Sulfocarbanilid *W. Weith* 1304. Diparachlorphenylsulfoharnstoff *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1489, Diparachlorphenylharnstoff 1490. Entschwefelung des Schwefelharnstoffs *E. Mulder* u. *J. A. Roorda Smit* 1636, Einwirkung von Unterchlorigsäure u. Electrolyse desselb., Ueberführung in Carbodiimid 1637. Paranitrohippursaur. Harnstoff *M. Jaffe* 1676. Dibenzoylharnstoff *D. Mc. Creath* 1739.

Heber mit constant. Ausflussgeschwindigkeit *J. A. Nordblad* 479.

Hefe. Sauerstoffbedarf des Hefepilzes *J. Moritz* 156. 435, *O. Brefeld* 281, *Ad. Mayer* 579. Umwandlungsprodukte der Hefe *Schützenberger* 192. *A. Béchamp* 361. Demonstration der Sauerstoffabsorpt. durch Hefe *Schützenberger* 484. Verhalten der Alkoholhefe in sauerstoffgasfreien Medien *M. Traube* 872 ff. 1756, *O. Brefeld* 1067. S. auch Gährung u. Ferment.

Heilmittel (Pat.) *A. M. Clark* 602.

Heptyl. Heptylaldehyd aus Ricinusölseife *E. Neison* 599. Heptylalkohol aus Diisopropylketon *R. Münch* 1370. Heptylchloride, Heptylalkohol aus pennsylvanischem Steinöl *T. M. Morgan* 1793.

Heptylen, ein neues *Pawlow* 729, *Buttlerow* 1457.

Hexyl. Methylhexylcarbinol *C. Schorlemmer* 1129. 1654, *E. Neison* ebendas. Hexylalkohol aus pennsylvanischem Steinöl *T. M. Morgan* 1793.

Hippursäure. Paranitrohippursäure *M. Jaffe* 1678, paranitrohippursaurer Harnstoff 1676.

Hohlglas (Pat.) *T. Brown* 1658.

Holz, Injection m. gerbsaur. Eisenoxydul *A. Hatzfeld* 262, *Boucherie* ebenda.

Holzgeist, über rohen und reinen *M. Grodzki* u. *G. Krämer* 1492. Ermittelung der Zusammensetzung des käuflichen Holzgeists *dieselben* 1494.

Holzkohle, spontane Entzündlichkeit *A. F. Hargreaver* 363.

Huminsäure, eigenthümliches Vorkommen *Th. Lettenmayer* u. *C. Liebermann* 408.

Hydantoïn. Methylhydantoïn *E. Baumann* u. *F. Hoppe-Seyler* 36, *E. Salkowski* 118. Einwirkung von Brom auf Schwefelhydantoïn *E. Mulder* 1637.

Hydantoïnsäure *E. Baumann* u. *F. Hoppe-Seyler* 37. Methylhydantoïnsäure *dieselb.* 34 ff., *E. Salkowski* 116, *E. Baumann* 237.

Hydrate. Ueber die Existenz bestimmter Hydrate i. d. wässerigen Lösungen der Säuren *J. Thomsen* 772.

Hydrobenzoïne, Untersuch. über dieselben *C. Forst* u. *Th. Zincke* 1708.

Hydrobilirubin *F. Hoppe-Seyler* 1066.

Hydrochinon, Constit. *H. Salkowski* 1011.

Hydrogenium, s. u. Wasserstoff.

I.

Imperatorin *E. v. Gorup-Besanez* 568. 809, *R. Wagner* 694.

Indigo, Doppelverbindungen m. Metallsalzen *W. Skey* 1459.

Inosit. Trinitro-, Hexanitroinosit *H. Vohl* 106.

Ipomansäure, identisch m. Sebacinsäure *Neison* und *Bayne* 826.

Isäthionsäure. Diisäthionamidosäure *E. Salkowski* 117. Isäthionsäureamid *ders.* 391.

Isoverbindungen, s. auch d. Verbindungen selbst.

Isocyanphenylchlorid *Eug. Sell* und *G. Zierold* 1228, Einwirkung a. Eisessig 1229, auf Silberoxyd, auf H_2S 1230, auf Anilin, auf Wasser 1231, auf Alkohol 1232.

Isosterismus entsprech. Ammonium- u. Thalliumverbindungen *H. Schröder* 676, der Kohlen- u. Salpeters. 677.

Itaconsäure *G. A. Barbaglia* 466.

Digitized by Google

J.

Japanesische Legirungen *S. Kalischer* 1113.

Jod. Darstellung von Bromjod, directe Vereinigung mit Olefinen *Maxwell Simpson* 131. Bestimmung von Jod neben Chlor *C. Rammelsberg* 544. Gewinnung von Jod aus Phosphoriten *Thibault* 1541, *Thiercelin* 1646. Jodgewinnung (Pat.) *B. Hunt* 1657. Verschied. Verhalt. v. Jod gegen Quecksilberoxyd unter verschiedenen Umständen *E. Lippmann* 1773.

Jodkalium aus Kupferjodür *G. Langbein* 765.

Jodkohlenstoff *Gustavson* 128.

Jodsäure, spec. Gew. und Volum derselben *J. Thomsen* 71. Nachweis von Jodsäure *E. Pollacci* 81. Basicität und Constitution der Jodsäure *J. Thomsen* 112.

Jodwasserstoffsäure, Darstellung gasförmiger *A. Bannow* 1498.

Jute, Zubereitung (Pat.) *L. Duffaud* und *W. H. Frear* 744.

K.

Kalium. Demonstration der Farbe des K-Dampfes, Kaliumquadrantoxyd *H. Kämmerer* 170. Krystalle von KOH mit Krystallwasser *O. Wallach* 327 Anmerkung. Kaliumwasserstoff *Troost* und *Hautefeuille* 593. Zersetzung des Kalium-Calciumsulfats d. Wasser *A. Ditte* 1789.

Kalk, Löslichkeit in Wasser *Pavesi* u. *Rotondi* 817. Kalkwasser als acidimetrisch. Reagenz *dieselb.* 591. 817.

Kapuzinerkresse, ätherisches Oel ders. *A. W. Hofmann* 518 ff.

Kaurigummi, neuseeländ. *M. M. P. Muir* 827.

Kermes, Bereitung *A. Terreil* 119.

Kesselstein, Mittel gegen denselben (Pat.) *R. Longley* 1298, *R. Hatfull* 1466, *C. Burfitt* 1552, *D. Hutchison* und *W. G. Bridget* 1553.

Ketone. Condensation höherer Ketone *Osc. Jacobsen* 1430. Reduction aromatisch. Ketone durch H J und P *C. Gräbe* 1623.

Ketonsäuren, Spaltg. *Wislicenus* 687.

Kieselsäure, wasserhaltige *Jannetaz* 363. Colloïdale Lösung der Kieselsäure *H. A. Chatelier* 654.

Kieserit, Versuche zur künstlichen Darstellung *Frank* 1539.

Klauenseuche, Mittel dagegen (Pat.) *G. Robbe* 828.

Knallsäure, Einwirkung von Anilin auf Salze derselben *A. Steiner* 1244.

Knochenphosphat, Constitution *F. Wibel* 220 ff., *C. Aeby* 555 ff. Verhalten gegen wässrig. SO_2 *Pavesi* u. *Rotondi* 818.

Kobalt. Ueber Brom- und Jodkobalt *W. N. Hartley* 739.

Kochsalz. Eindampfen von Salzsoole (Pat.) *Hargreaves* u. *T. Robinson* 661.

Kohle, oxydirende Wirkung *A. W. Hofmann* 530. Bereitung vegetabil. Kohle (Pat.) *B. W. Gerland* 660. Künstliche Darstellung entfärb. Kohle *Melsens* 1540.

Kohlensäure, Isomorphismus u. Isosterismus mit Salpeters. *H. Schröder* 677. Einwirkung CO_2-haltig. Tagwasser auf granitische Gesteine *Pavesi* und *Rotondi* 818.

Kohlenwasserstoffe, Reinig. flüssig. (Pat.) *J. Miller* 132. Verbrennungsanalyse schwerflüchtig. Kohlenwasserstoffe *C. Besana* 591.

Korksäure. Synthese ein. Isomer. der Korks. *C. Hell* u. *A. Wittekind* 319.

Krappfarbstoffe *A. Rosenstiehl* 1545. 1547.

Kreatinreactionen *Engel* 952.

Kresol. Kresolsulfosäure *Fr. Jenssen* 56. Kresolfarbstoffe, Binitrokresole *H. Wichelhaus* 176. Ueber Steinkohlentheerkresel *Armstrong* u. *Field* 406. 1023. Dinitrokresol aus Dinitrotoluidin *P. Wagner* 536, Mononitrokresel aus Mononitroacettoluidid 537.

Digitized by Google

Orthokresolparasulfosäure *M. Hayduck* 553, Aethylkresolparasulfosäure, Methylkresolsulfosäure, Nitroorthokresolparasulfosäure, Nitrodiazokresolsulfosäure 554. Parakresolmetasulfosäure, Dinitrokresol aus Kresolsulfosäure *v. Pechmann* 719. Orthokresol *A. Kekulé* 1006. Nitro- u. Sulfoderivate des Parakresols *H. E. Armstrong* u. *C. L. Field* 1024. Nitrokresol *P. Wagner* 1269, Amidokresol 1270, Diazokresol, Nitrokresoläther 1272. Orthokresolparasulfosäure *M. Hayduck* 1353, Dibromorthokresolparasulfosäure 1354. Orthobrommetasulfokresolsäure, Parabrommetasulfokresolsäure, Parabromorthosulfokresols. *M. Schäfer* 1356.

Kresotinsäuren, Constitut. *F. Fittica* 928. Schmelzpunkt der Orthokresotinsäure *A. Kekulé* 1007.

Krystallwachsthum *H. Behrens* 1540.

Krystallwasser, Einfluss auf Krystallform *A. E. Nordenskiöld* 475.

Kuhmistbad, Substitut (Pat.) *F. A. Gatty* 741.

Kupfer. Bequemste Darstellung von Kupferchlorür *C. Heumann* 720. Verkupfern von Eisen und Stahl (Pat.) *J. H. Johnson* 1298. Einwirkung von Kupferoxyd a. Aethyläther *A. Gerout* 1449. Farbe des Kupferchlorids *W. N. Hartley* 1653. Verhalten von Kupfersulfür zu Silbernitrat *K. Heumann* 1679.

Kupfervitriol, Dissociation *A. Naumann* 1573.

L.

Lactid *L. Henry* 753.

Lactoprotein *F. Selmi* 1463.

Lanthan. Neutralisationswärme des Lanthanoxyds *J. Thomsen* 31. Darstellung des Lanth. u. Verbindungen *Fr. Frerichs* 798.

Lapilli vom Ausbruch des Vesuv *Pavesi* und *Rotondi* 590.

Laurostearin *H. Schiff* 781, *Grimaux* 1797.

Lecithozymose *A. Béchamp* 120.

Leder, künstliches (Pat.) *J. Harrington* 1298.

Leidenfrost'scher Versuch, umgekehrter *A. W. Hofmann* 535.

Lepidium sativum, ätherisch. Oel desselben *A. W. Hofmann* 1293.

Leuchtgas, s. u. Gas.

Leuchtmaterial, desinfirendes (Pat.) *A. E. Webb* 743.

Leucin neben Asparagin in d. frischen Saft der Wickenkeime *von Gorup-Besanez* 146. 569. Leucin a. Albumin *Schützenberger* 1646.

Leucinsäure. Ein wahres Leucinsäurenitril u. die daraus entstehende Leucinsäure *E. Erlenmeyer* u. *O. Sigel* 1109.

Levulinsäure *A. v. Grote* und *B. Tollens* 1375.

Licht, Einfluss auf die Vegetation *J. Macagno* 359.

Lithium, Vorkommen und quantitat. Bestimmung *Truchot* 653.

Löffelkrautöl, Synthese *A. W. Hofmann* 508.

Luft, Zusammendrückbarkeit *Mendelejew* u. *Kirpitschew* 486, *Mentlelejew* 1339. 1445.

M.

Magdalaroth, ein demselb. analoger Farbstoff *M. T. Lecco* 1290.

Magnesium. Magnesium-Mangan *Terreil* 363.

Maisstärke (Pat.) *J. H. Johnson* 1298.

Maleïnsäure. Bibrommaleïns. aus Tribrombernsteins. *E. Bourgoin* 654. 1039.

Malonsäure, Darstellg. *A. P. N. Franchimont* 216, *W. Petrieff* 400. Bibrommalons. *ders.* 401, Dioxymalons. 403. Nitril d. Amidomalonsäure *R. Wippermann* 772. Acetmalonsäureester *L. Ehrlich* 892. Malonsäuremethyläther *C. Osterland* 1286, Malonamid, Malonaminsäure 1287. Aethylmalonsaur.

Digitized by Google

K, Chlormalonsäureäthyläther *J. van't Hoff* 1572.
Maltose *Ernst Schulze* 1047.
Mangan. Mangan-Aluminium, Mangan-Magnesium *Terreil* 363.
Mannit, Verhalten zu Ameisensäure *A. Henninger* 264.
Marmor, künstlicher (Pat.) *S. Rowbotham* u. *G. Richardson* 1655.
Maschinenmotivkraft (Pat.) *A. G. Brookes* 1035.
Melam *J. Volhard* 99.
Melamin *M. Nencki* 775. Diargentmelamin *C. Zimmermann* 289. Perphenylmelamin *W. Weith* 850. Monoformmelamin *E. Mulder* 1632. Tetraphenylmelamin *A. W. Hofmann* 1736.
Mellonkalium *J. Volhard* 99.
Mercaptane, Ester derselb. *W. Michler* 1312.
Mesaconsäure *G. A. Barbaglia* 466.
Mesidin, Nitro-, Nitroacetylmesid. *A. Ladenburg* 1134, Acetylmesidin 1136.
Mesityloxyd *L. Claisen* 1168, *N. Sokoloff* u. *P. Latschinoff* 1387.
Mesitylen, Constitut. *A. Ladenburg* 1133, Nitro- und Dinitromesitylen 1134, Amidomesitylen 1136.
Metalle. Agglomeration feinvertheilt. Metalle mittelst Wasserstoff *A. Tribe* 365. Quantitat. Bestimmg. der Metalle in Legirung. (Pat.) *J. N. Lockyer* 1297. Metallgiesserei (Pat.) *W. Stroudley* u. *D. Drummond* 1299. Reduct. der Metalloxyde durch Wasserstoff u. Anwendung derselben für die Unterscheidg. u. quantitat. Bestimmg. der Metalle *W. Müller* 1515. Gewinng. der Metalle aus ihren Erzen (Pat.) *R. Werdermann* 1552. Raffination von Metallen (Pat.) *J. Webster* 1554. Reduction v. Metallsalzen durch Zink *C. Schorlemmer* 1793.
Metaverbindungen, s. d. Verbind. selbst.
Methan. Dibrommethan *A. Steiner* 507. Bromsubstitutionsprodukte des Nitromethans *J. Tscherniak* 918. Diphenylmonochlormethan *C. Engler* und *H. Bethge* 1128. Dimethylphenylmethan *J. Weiler* 1181, Dibrom-, Dinitrodimethylphenylmethan 1182. 1183, Dichlordimethylphenylmethan 1187, Phenyldiphenylmethan 1188. Dimethoxylphenylmethan *E. ter Meer* 1200. Synthese d. Triphenylmethans *W. Hemilian* 1203, Triphenylmethansulfosäure 1205, Triphenylmethanchlorür, Diphenylphenylenmethan 1208, Methylphenyldiphenylmethan 1209. Diphenylmethan *W. Städel* 1480. Dinaphtylmethan *J. Grabowski* 1605, Pikrinsäureverbindg. desselben, Tetranitrodinaphtylmethan 1607, Dibromdinaphtylmethan 1608. Diphenylmethan, Diphenylenmethan *C. Gräbe* 1624, Dibenzylmethylmethan, Dibenzylmethan 1627.
Methionsäure *G. A. Smyth* 1240.
Methyl. Methyl-Aethyl-Carbinoläther *Fr. Kessel* 291. Dinitrophenylmethyläther *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Methylphenäthylketon *L. Ehrlich* 690. Additionsprodukt v. Methylsulfid mit Bromessigsäure u. seine Abkömmlinge *Crum Brown* und *E. A. Letts* 695. Darstellg. von Methyläther *E. Erlenmeyer* und *A. Kriechbaumer* 699. Methylbutylketon *A. Buttlerow* 729. Dimethylisobutylcarbinol *Pawlow* 729, *Buttlerow* 1457. Methylhexylcarbinol *C. Schorlemmer* 1129. 1654, *E. Neison* ebendas. Dimethylbenzyljodid, Trimethylsulfinjodid *C. Schöller* 1275. Trimethylselenin *C. L. Jackson* 1279. Methylisopropylketon *R. Münch* 1370. Reduction von Methylphenylketon *C. Gräbe* 1625. Methylbutyl- u. Methylpentylcarbinol *T. M. Morgan* 1793. Entziehg. der Explosionsfähigkeit des Methylnitrats *Ch. Girard* 1797. Methylessigs. u. dgl. s. u. Essigs. u. s. w.
Methylal, Einwirkg. auf Toluol, Benzylchlorid u. Diphenyl *J. Weiler* 1181.
Methylenbasen *Julie Lermontoff* 1252. Selencyanmethylen *B. Proskauer* 1281. Sulfocyanmethylen *J. Lermontoff* 1282.

Digitized by Google

Metrisches System der Temperaturmessung *Mendelejew* 126.
Meymacit *A. Carnot* 1544.
Mikrochemisches Verhalten von Solanin, Solanidin, Nicotin, Brucin, Strychnin *Fr. Selmi* 80.
Milchsäure. Acrylmilchs. *A. Pinner* 251. Bi- u. Tribrommilchs. *ders.* 1501. Entstehung der Fleisch- (Para-)milchsäure durch Gährung *R Maly* 1567.
Mineraldünger (Pat.) *S. W. Maquay* 1552.
Mineralölsäure *Matscheko* 1216.
Mineralwasseranalysen von Ciechocinek *F. Wreden* u. *A. Fuchs* 1147.
Molekularvolumina einiger Reihen von isomorph. Salzen *O. Petersson* 477.
Molybdän. Arsenmolybdänsäureverbindungen *H. Seyberth* 391, *H. Debray* 819. Zersetzg. des molybdänsaur. Na durch Salmiak *F. Jean* 820.
Monazit *Pisani* 264.
Moringasäure, Identität der *Walter*'schen mit Oelsäure *K. Zaleski* 1013.
Morphin, Wirkg. auf eine Bromjodsilberplatte *H. Vogel* 548. Acetylmorphine *C. R. A. Wright* 1550, Di- u. Tetrabutyrylmorphin *C. R. A. Wright* u. *G. H. Beckett* 1651, Acetylbutyrylmorphin, Tetra- u. Dibenzoylmorphin 1652.
Mycomelinsäure *Ad. Claus* 232.
Myristin *E. Grimaux* 1797.

N.

Napfaräometer mit arbiträr. Scala *Aug. Piccini* 1641.
Naphta-Luftthermomet. *Mendelejew* 127.
Naphtalin. α-Diamidonaphtalin *A. de Aguiar* 306 ff., β-Diamidonaphtalin 309 ff., α- u. β-Diamidonaphtalinoxalat 311 ff., Einwirkung des Oxalsäureäthyläthers auf α- u. β-Diamidonaphtalin 313. 314, Diazodiamidonaphtalin 315 ff. Phenylnaphtalin *C. Gräbe* 784. Constitut. des Naphtalins *A. Ladenburg* 1137. Anhydrobenzoyldiamidonaphtalin *P. Ebell* 1319. Nitrosonaphtalin *A. Baeyer* 1639. Monographie der Naphtalinverbindungen *J. Guareschi* 1643.
Naphtalsäureanhydrid, Bildung desselben *M. Blumenthal* 1093, Monobromnaphtalsäure 1095.
Naphten. Aethylnaphtenoxamid *A. de Aguiar* 314.
Naphtol. Einwirkg. von Eisenchlorid auf die isomer. Naphtole, Dinaphtole *Dianin* 125. α- u. β-Nitronaphtol, α- u. β-Amidonaphtol *C. Liebermann* u. *Aug. Dittler* 243. Dinaphtol aus β-Naphtol *Dianin* 487. Bromnitronaphtol aus Bromnitroacetonaphtylamin *R. Biedermann* u. *L. Remmers* 538.
Naphtyl. Verhalt. des Nitronaphtylamins gegen Kalilauge *Paul Wagner* 76. Isomere Nitroacetnaphtalide *C. Liebermann* und *Aug. Dittler* 240 ff., α- u. β-Nitronaphtylamin 242. Naphtylsulfide *H. E. Armstrong* 407. Ueberführung von Bromnitroacetnaphtylamin in Bromnitronaphtol *R. Biedermann* und *L. Remmers* 538. Azodinaphtyldiamin *M. T. Lecco* 1291. Isomere Mononitrobenzoylnaphtylamide u. ihr verschiedenes Verhalten gegen H, Benzoylnaphtylamid *P. Ebell* 1317, Nitronaphtylamin, Amidobenzonaphtylamid 1318. Naphtylaminsulfosäuren *E. Schmidt* u. *B. Schaal* 1367. Dinaphtyl s. a. unter D.
Narceïn, Entwässerungsprodukte des Narc. *O. Hesse* 105. Reaction auf Narceïn *Aug. Vogel* 906.
Nasturtium officinale, ätherisches Oel desselben *A. W. Hofmann* 520 ff.
Natrium. Ermittelung des Natr. in Kaliumcarbonat *A. Terreil* 119. Natriumpresse *A. W. Hofmann* 534. Natriumwasserstoff *Troost* und *Hautefeuille* 593. Aufbewahrg. des Natriums mit metallisch. Oberfläche *Böttger* 1536.
Naturforscherversammlung, Bericht üb. die deutsche *R. Biedermann* u. *H. Römer* 1523.

Digitized by Google

Nekrolog auf Siegmund Radziejewski — *E. Salkowski* 1801.
Nelkenöl, Wirkg. von Baryt auf dasselbe *A. H. Church* 1550.
Neu-Caledonien. Mineral aus Neu-Cal. *A. Liversidge* 741.
Nickel. Rostschutz des Eisens durch Vernickeln, Darstellung eisenfreier Nickelsalze *Böttger* 1537. Reindarstellung von Nickelsalzen aus käuflichem Nickel *A. Terreil* 1796.
Nicotin, mikrochemisches Verhalten *Fr. Selmi* 80.
Nitrile, Erklärg. der wichtigsten Reactionen *H. Schiff* 1642.
Nitroverbindungen, s. d. Verbindungen selbst.
Nitroform, Gefahr bei der Darstellg. *V. Meyer* 1744.
Nitrokörper, Acidität substituirter *V. Meyer* u. *J. Tscherniak* 712.
Nitrolsäuren *V. Meyer* 425, *V. Meyer* u. *J. Locher* 670. 786. 1137, *V. Meyer* u. *J. Tscherniak* 712, *Eug. Demole* 790, *V. Meyer* 920 Anmerkg. Constitutionsformel *V. Meyer* und *J. Locher* 1138, *H. Schiff* 1643.
Nitrosyl. Chlornitrosyl *A. W. Tilden* 597. Einwirkung von Chlornitrosyl auf Phenol *ders.* 1025.
Nitrosulfonsäure u. Anhydrid ders. *A. Michaelis* u. *O. Schumann* 1076 ff.
Normalflammen, Herstellung constanter *V. Wartha* 103.
Normalmünzplatten, Analyle einiger älteren *W. C. Roberts* 130.

O.

Oel, Oxydation (Pat.) *F. Walton* 744.
Oelen von Wolle (Pat.) *R. Cockshott* 1553.
Oelsäure als Leuchtmittel *Král* 1535.
Olefine, directe Vereinig. mit Brom-Jod *Maxwell Simpson* 130. Einwirkg. des Kupfer-Zink-Elements auf Olefine *Gladstone* u. *Tribe* 364.
Olivinfels von Locana *A. Cossa* 1296.
Opiumbasen *O. Hesse* 105.
Orawicza. Analyse eines Minerals von Or. *J. V. Janovsky* 109.
Orceïn *C. Liebermann* 247.
Orcin. Monojodorcin *Stenhouse* 131. Verhalt. von Orcin zu salpetrig. Säure *J. Weselsky* 439, Mononitroorcine, Nitrobibromorcin 441. Orcinfarbstoff *C. Liebermann* 1100.
Oroselon *H. Hlasiwetz* 651.
Orthoverbindungen, s. d. Verbindungen selbst.
Osmose, Demonstrat. *Arn. Heintz* 897.
Ostruthin *E. v. Gorup-Besanez* 564.
Oxaform, gebromtes, identisch mit Fünffachbromaceton *Grimaux* 736.
Oxaläthylin. Monochloroxaläthylin u. Verbindungen *O. Wallach* 327 ff.
Oxalmethylin. Monochloroxalmethylin *O. Wallach* u. *A. Böhringer* 1783.
Oxalsäure. Krystalle von Calciumoxalat *Vesque* 125. Gewinng. alkalischer Oxalate (Pat.) *J. Dale* 192. Oxydation von Oxals. mit Salpetersäure *E. Erlenmeyer*, *O. Sigel* u. *L. Belli* 696.
Oxalursäure, Ueberführg. in Parabansäure *E. Grimaux* 121. Dimethyloxalursäureamid *N. Menschutkin* 128. Oxalursäureäther *E. Grimaux* 191.
Oxalylharnstoff *Grimaux* 122.
Oxamethancyanurat *E. Grimaux* 191.
Oxamid. Aethylnaphtenoxamid *A. de Aguiar* 314. Diäthyloxamid *O. Wallach* 326. 1783, Dimethyloxamid 1783.
Oxaminsäure. Phenylenoxaminsäure *O. Klusemann* 1261. Bildg. von Oxaminsäure durch Oxydat. des Glycocolls *R. Engel* 1547.
Oxydation, behutsame, der Kohlenwasserstoffe *Berthelot* 1798.
Oxyverbindungen, s. auch die einfachen Verbindungen.
Oxysäuren der Fettreihe, Oxydation *Ley* u. *Popoff* 732.
Ozon, ein Mitwirker bei der Oxydation ätherischer Oele *C. T. Kingzett* 599.

Digitized by Google

1653. Bestimmg. von Ozon neben Cl *D. Tommasi* 1026. Bildg. von Ozon bei d. Verbrenng. *Radulocoitsch* 1554. Ozonerzeugung mittelst der Holtz'schen Electrisirmaschine *Giannetti* u. *Volta* 1462. Oxydat. des Ammoniaks durch Ozon *L. Carius* 1481.

P.

Paläographische Studien *Hotz-Osterwald* 1743.

Palladium. Beryllium-Palladiumchlorid *A. Welkow* 38. Wasserstoffpalladium *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 480. Ueb. Absorpt. von H durch Palladium *P. A. Favre* 737. Aluminium-Palladiumchlorür *A. Welkow* 802, Beryllium-Palladiumchlorür 803.

Pankreasverdauung *M. Nencki* 1593.

Papier. Vorbereitg. von Holzfaser zu Papierbrei (Pat.) *F. D. Blyth* u. *A. G. Southby* 602. Papierbrei (Pat.) *F. R. H. Protherae* 661, *J. Foley* 1029, *H. Page* ebendas., *F. B. Houghton* 1297, *G. Noble* 1554, *J. A. Lee* 1656.

Pappeöl, ätherisches *J. Piccard* 1486.

Parabansäure, Constitut., Dimethylparabansäure (Cholestrophan) Const., Synthese von Homologen der Parabansäure *N. Menschutkin* 25. 128. Parabansäure (Oxalylharnstoff) aus Oxalursäure *Grimaux* 121.

Paraffin, Oxydationsprodukte, Formel *Pouchet* 1453. Ausdehnungscoëfficient hochsiedend. Paraffine *G. F. Rodwell* 1794.

Paraffinsäure *Pouchet* 1453.

Patente. Härten von Stahl *W. E. Newton* 131. Feuerfestes Material *S. J. Payne* 131. Eisen- und Stahlfabrikation *W. Gorman* 132. Wasserdichte Appretur für Papier *B. J. B. Mills* 132. Reinigung flüssiger Kohlenwasserstoffe *J. Miller* 132. Verwerthung von Verbrennungs- u. Röstgasen *B. Todd* 132. Behandlung verdünnten Chlores *W. Weldon* 133. Schutzfirniss für Holz und Metall *J. R. Casbay* 133. Pflastermaterial *H. C. Hill* 134. Reinigung von Leuchtgas *E. L. Owen* 134. Künstlicher Dünger *J. G. Tongue* 134. Aufbewahrung von Seetang *E. C. C. Stanford* 134. Gyps-Cement *W. R. Lake* 134. Gewinnung alkalischer Oxalate *J. Dale* 192. Behandlung von Häuten *S. S. Bateson* 193. Behandlung von Wolle *R.* u. *A. Sanderson u. Co.* 193. Substitut für Thierkohle *J. Robey* 193. Verwerthung von Seifenwässern *J. Thom* 193. Concentriren von Schwefelsäure *H. A. Dufrené* 194. Eine neue Betriebskraft *E. Partington* 194. Behandlung zuckerhaltiger Säfte *W. E. Gill* 194. Gasbereitung und Anfertigung von künstlichem Feuermaterial *T. R. Crampton* 194. Braunfärben und -drucken von Zeugen *C. Dreyfus* 195. Künstliches Pflastermaterial *W. R. G. Bennet* und *J. C. Watt* 195. Darstellung löslichen Kalkphosphates *E. P. H. Vaughan* 195. Behandlung von Cloakenwässern *J. Brown* 195. Darstellung von Stahl und Gusseisen *G. Haseltine* 195. Darstellung alkalischer Phosphate *A. Brown* 195. Neue Quelle für Betriebskraft *J. Young* 196. Eisen- und Stahlfabrikation *J. Henderson* 600. Concentrirter Dünger *E. Packard jun.* 600. Eisen- und Stahlfabrikation *C. H. Tessié du Motay* 600. Künstliches Feuermaterial *J. Deere* 600. Darstellung von reinem Kalkphosphat *C. Morfit* 601. Künstliche Thonerdephosphate *C. Morfit* 601. Künstlicher Baustein *A. Jaynor* 601. Präservirte Nahrungsmittel *W. R. Lake* 601. Wasserdichte Composition *T. J. Denne* und *A. Hentschel* 602. Gussstahl *H. A. Bonneville* 602. Heilmittel *A. M. Clark* 602. Vorbereitung von Holzfaser für Papierbrei *F. D. Blyth* und *A. G. Southby* 602. Appretiren von Gespinnsten *T. J.*

Digitized by Google

Denne und *A. Hentschel* 602. Raffination von Roheisen *L. D. B. Gordon* 603. Eisen- und Stahlfabrikation *W. R. Lake* 658. Sodafabrikation *A. R. Arrott* 658. Zucker-Raffination *E. T. Hughes* 658. Ausziehen von Fett, Harz u. dergl. aus Thier- und Pflanzenstoffen *A. Deiss* 658. Gasfabrikation *Young*, *Scott* u. *Stephens* 658. Beton *C. F. Sebille* 659. Entschwefeln von Roheisen *J. R. Wright* und *A. Alexander* 659. Verwerthung von Eisenfeil- und Eisendrehspänen *J. Thornton* 659. Verwerthung von Asbest *W. Lochhead* 659. Gasfabrikation *J. F. Parker* u. *A. Wade* 659. Conservirung von Früchten *H. A. Dufrené* 660. Behandlung von Cloakenstoffen *General Scott* 660. Bereitung vegetabilischer Kohle *R. W. Gerland* 660. Schutz-Composition für Schiffsböden *W. R. Lake* 660. Condensation und Reinigung von Salzsäuregas *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 660. Reinigung von Leuchtgas *C. Spencer* 661. Eindampfen von Salzsoole *Hargreaves* und *T. Robinson* 661. Darstellung von Phosphorsäure u. Phosphaten *B. W. Gerland* 661. Papierbrei *F. R. H. Protherae* 661. Verarbeitung von Eisenoxyd aus Gaswerken *Pollard*, *Schofield* u. *Butel* 661. Hydraulischer Beton *J. Drevet* 661. Zuckerfabrikation *J. Harvey* 662. Türkischrothfärben *A. C.* und *A. Duncan* 662. Künstliches Alizarin *Meister*, *Lucius* u. *Brüning* 662. Verwerthung des Kaffeestrauches *E. Ross* 662. Behandlung von Abtrittstoffen *B. B. Standen* 663. Substitut für Kuhmistbad *F. A. Gatty* 741. Darstellung von Schiessbaumwolle *S. J. Mackie* 741. Leuchtgasfabrikation *W. D. Ruck* 742. Raffination von Metallen *J. H. Johnson* 742. Adouciren von Stahl *W. R. Lake* 742. Darstellung von kohlensaurem Baryt u. Strontian *E. T. Hughes* 742. Behandlung von Waschwässern *E. T. Hughes* 742. Sprengmittel *W. E. Newton* 743. Desinficirendes Leuchtmaterial *A. E. Webb* 743. Schiessbaumwollefabrikation *J. W. Gray* 743. Neues Rohmaterial zum Gerben und Beizen *P. P. F. Micheá* 743. Neuer Farbstoff *P. P. F. Micheá* 743. Zubereitung von Flachs, Jute, Chinagras *L. Duffaud* und *W. H. Frear* 744. Mineraldünger *J. Mc. Dougall* 744. Adouciren von Eisen- und Stahldraht *W. Rath* 744. Gewinnung von Salzsäure aus Mutterlösungen von Superphosphat *C. Morfit* 744. Emaille auf Steingut *G. Smith* 744. Oxydiren von Oel *F. Walton* 744. Darstellung von Leuchtgas *J. Mc. Kelvie* 745. Eisen- und Stahlfabrikation *C. W. Siemens* 827. Concentration von Zuckersäften *A. Chapman* 827. Pökeln von Schweinefleisch *J. P. Davies* 827. Bleich- und Desinficirungsflüssigkeit *H. B. Barnett* und *W. B. M. Stade* 827. Concentration von Zuckersäften *Baron Alleyne* 828. Desinfectionsflüssigkeit *H. B. Barnett* und *W. B. M. Stade* 828. Mittel gegen Klauenseuche *G. Robbe* 828. Stahlfabrikation *E. J. Payne* 828. Darstellung von Seife *W. Lorberg* 828. Rohcisengewinnung *H. Larkin*, *A. Leighton*, *W. White* 829. Bereitung von Düngerphosphaten *R. Tanner* 829. Darstellung von Alkalien *J. Hargreaves* und *T. Robinson* 829. Concentriren von Salzlösungen *A. Ungerer* 829. Gewinnung von kohlensaurem Ammaniak *J. Young* 829. Darstellung von Soda *J. Young* 830. Reinigung von Rohessig *J. Steedmann* 830. Behandlung metallischer Sulfide *J. Hargreaves* und *T. Robinson* 830. Darstellung von Glaubersalz *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 1027. Schutzmittel für Holz, Metall, Steine etc. *W. Morgan-Brown* 1027. Mittel, das Sauerwerden von Bier zu verhüten *H. Bethell* 1028. Darstellung von

Digitized by Google

Anilinfarben *E. C. Nicholson* 1028. Wiedergewinnung der Arsensäure aus Anilinarsenaten *A. P. Price* 1028. Darstellung von Schiessbaumwolle *W. R. Lake* 1028. Auslaugen von Rohsalpeter *R. F. Fairlie* 1028. Wasserdichter Schutz für Mauerwerk *R. Knott* 1028. Gewinnung von Aetzbaryt *T. Cobley* 1028. Papierbrei *J. Foley* 1029. Darstellung von Sauerstoffgas *J. A. Wanklyn* 1029. Gewinnung von Farbstoff aus Farbhölzern *C. Rave* 1029. Cement *J. R. Williams* 1029. Eisen- und Stahlfabrikation *T. R. Horton* 1029. Papierbrei *H. Page* 1029. Bleichflüssigkeit *H. Deacon* 1030. Bleiweissfabrikation *W. Marriott* 1030. Reindarstellung von Stearin *A. M. Clark* 1030. Behandlung von Häuten *C. de Sainte-Marie* 1030. Gerben von Häuten *H. H. Murdoch* 1030. Darstellung von Schmiedeeisen u. Stahl *F. Hahn* 1030. Firniss für Eisen und andere Metalle *T. Bagley* 1031. Tracirpapier *H. E. Wagner* 1031. Reinigung von Gummiarten *A. Morgan* 1031. Behandlung von Cloakenstoffen *E. Hills* 1031. Stahlfabrikation *P. Jensen* 1031. Feuermaterial *T. H. Cotton* 1032. Phosphor *J. H. Player* 1032. Künstliches Fischbein *W. Birch* 1032. Feuerfeste Ziegel *R. P. L. Jenner* 1032. Reinigung von Cloakenwässern *D. Curror* u. *J. Dewar* 1032. Künstliches Feuermaterial *C. D. Abel* 1033. Verbesserungen in der Darstellung von Phosphorsäure *F. M. Lyte* 1033. Eisen- und Stahlfabrikation *T. Richardson, J. W. Richardson* u. *A. Spencer* 1033. Färben von Woll- u. Baumwollgespinnsten *J. C. Ramsdon* u. *J. M. Tankard* 1033. Decoct von Eberesche *C. von Hennings* 1033. Eisen- u. Stahlfabrikation *C. W. Siemens* 1033. Darstellung von Gussstahl u. Raffination von Roheisen *E. W. Newton* 1034. Galvanisches Vergolden u. Versilbern *T. Petitjean* 1034. Maschinen-Motivkraft *A. G. Brookes* 1035. Telegraphendraht-Isolator *W. R. Lake* 1035. Klären von Firniss *W. R. Lake* 1035. Verwerthung der Cloakenwässer *Scott* 1035. Präservirung von Fleisch *S. Hickson* 1296. Präservirung von Nahrungsmitteln *Baron de Malortie* und *J. E. T. Woods* 1296. Elektrisches Licht *S. K. Konn* 1296. Darstellung von Wasserstoffgas *J. F. Lackersteen* 1297. Quantitative Bestimmung von Metallen in Legirungen *J. Norman Lockyer* 1297. Papierbrei *F. B. Houghton* 1297. Darstellung von reinem Asphalt *A. Prince* 1297. Zubereitung von Häuten *J. Senior* 1297. Carbonisiren von Thon, Gyps etc. *G. H. Smith* 1297. Feuerfestes Material *T. Williams* 1297. Behandlung von Färberei-Abflusswässern *J. Higgin* u. *J. Stenhouse* 1298. Mittel gegen Kesselstein *R. Longley* 1298. Mais-Stärke *J. H. Johnson* 1298. Künstliches Leder *J. Harrington* 1298. Ueberziehen von Eisen und Stahl mit Kupfer *J. H. Johnson* 1298. Leuchtgas *C. W. Harrison* 1299. Metallgiesserei *W. Stroudley* u. *D. Drummond* 1299. Anstrichfarbe *W. B. Stephens* 1464. Filter für Trinkwasser *Bischof* 1464. Ausziehen von Fetten und Oelen *W. G. Thompson* 1464. Verwerthung von Nebenproducten der Alaunfabrikation *P. Spence* 1464. Zusatz zu Anstrichfarben *J. Argall* 1464. Verzinnen eiserner Stifte *W. E. Wiley* 1464. Behandlung von Cloakenwässern *Scott* 1465. Entschwefelung von Leuchtgas *Scott* 1465. Darstellung von Leuchtgas *M. Williams* 1465. Vergolden von Glas *Schwarzenbach* 1465. Fleischextract *T. F. Hensly* 1465. Fabrikation von Bleiweiss *G. Haseltine* 1466. Extraction von Oel, Fett etc. *J. Cox* 1466. Filtrirkohle für Cloakenwässer *J. Robey* 1466. Wiedergewinnung von Zinn *A. Guten-*

Digitized by Google

sohn 1466. Behandlung von Cloakenwässern *F. Jacobson* 1466. Mittel gegen Kesselstein *R. Hatfull* 1466. Farina-Suppe *E. H. Huch* 1467. Dünger aus Cloakenwässern *Scott* 1467. Cement *H. A. Bonneville* 1467. Sprengmittel *H. H. Murdoch* 1467. Künstlicher Dünger *J. Mc. Dougall* 1467. Entfetten der Schafwolle *F. W. Dunn* und *O. Prangley* 1467. Stahlfabrikation *J. P. Sharp* 1467. Darstellung von Leuchtgas *C. W. Harrison* 1467. Darstellung von Schiessbaumwolle *F. J. Mackis* 1552. Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen *R. Werdermann* 1552. Rostschutzanstrich *W. C. Nangle* 1552. Chlorgewinnung *H. Deacon* 1552. Mineraldünger *S. W. Maquay* 1552. Gewinnung von Sauerstoff *C. W. Harrison* 1552. Mittel gegen Kesselstein *C. Burfitt* 1552, *D. Hutchison* u. *W. G. Bridget* 1553. Leuchtgasfabrikation *W. Vincent* 1553. Composition zum Oelen der Wolle *R. Cockshott* 1553. Destillation von Kohle und bituminösem Thonschiefer *J. Pertison* 1553. Behandlung von Abtrittstoffen *Scott* 1553. Reinigung von Guttapercha *T. Cattel* 1553. Enthärten von Wasser *A. C. Henderson* 1553. Papierbrei aus Pflanzenfasern *G. Noble* 1557. Reinigung von Bierfässern *R. J. Fremlin* 1554. Künstliches Feuermaterial *W. G.* u. *R. E. R. Martin* 1557. Raffination von Metallen *J. Webster* 1554. Darstellung von schwefelsaurem Kali und Natron *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 1554. Syrup-Raffination *A. M. Clark* 1655. Künstlicher Marmor *S. Rowbotham* u. *G. Richardson* 1655. Photometrische Vorrichtung *F. J. Bolton* und *C. E. Webber* 1655. Papierbrei aus Holzfaser *J. A. Lee* 1656. Gasfabrikation *P. Chappel* 1656. Fleisch-Präservirung *E. Metge* und *F. N. C. Vuibert* 1656. Gesundheitskerzen *A. E. Webb* 1656. Schutzanstrich für Schiffsböden *J. G. Redman* 1656 Appreturmaterial *R. K. Whitshead* 1657. Verwendung der Abfälle der Alkalifabrikation *J. Buchanan* 1657. Sodafabrikation *J. Hargreaves* und *T. Robinson* 1657. Beize für Anilinfarben *E. Hunt* 1657. Jodgewinnung *B. Hunt* 1657. Spiegel- und Hohlglas *T. Brown* 1658.

Patentschutz-Verein, deutscher 837.

Pentyl. Methyl-Pentylcarbinol *T. M. Morgan* 1793.

Petroleum, rohes, Vorkommen von Säuren in demselben *C. Hell* u. *E. Medinger* 1216.

Peucedanin *E. v. Gorup-Besanez* 568. 809, *R. Wagner* 694.

Pflanzengewebe, Zusammensetzung *Maudet* 119.

Pflastermaterial (Pat.) *H. C. Hill* 134, *W. B. G. Bennett* u. *J. C. Watt* 195.

Phenäthylamin *A. W. Hofmann* 527. Phenäthylmethylketon *L. Ehrlich* 690.

Phenamylamin *A. W. Hofmann* 529.

Phenanthren, Synthese aus Toluol *C. Gräbe* 48. Reindarstellung des Phenanthrens *Ernst Schmidt* 205. Phenanthrengewinng. aus Rohanthracen *E. Ostermayer* 1089, Schmelzp. des Phenanthrens 1090, gebromtes Phenanthrenchinon 1098. Bildg. von Phenanthren, Phenanthrenhydrür *Ph. Barbier* 1445.

Phenetol. β-Dinitrophenetol *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371.

Phenol. Constitution d. Nitrophenole *H. Salkowski* 42 ff. 1008. Ueberführung von Nitrophenol in Anissäure *ders.* 45. Orthonitrophenol a. Nitracetanilid *Paul Wagner* 77. Bromphenol aus Phenylacetat *E. Paternò* und *Mazzara* 82. Drittes Nitrophenol *J. Post* und *Fr. Brackebusch* 163, *R Fittig* 179. Amidosulfophenole *J. Post* und *Fr. Brackebusch* 164, Darstellung von Nitrophenolsulfosäure 166, Jodnitrosulfophenol, Nitrodijodphenol 167, Bromnitrosulfophenol, Bi-

Digitized by Google

bromnitrophenol 169. Farbstoffe d. Einwirkung von salpetrig. Säure auf Phenole *C. Liebermann* 247. 806. 1098. Ueber Nitrophenole aus Diazonitrobenzolen *R. Fittig* 280. Constitution der substituirten Phenole *J. Post* 331 ff. Dibromnitrophenol *L. Remmers* 349. Ueber Phenolreactionen *E. Pollacci* 360. Ueber Oxydation d. Phenols *H. Schiff* 360 Anmerkung. Constitution d. Dinitrophenole *H. Salkowski* 374. Einwirkung von erhitzt. Bleioxyd a. Phenol *Behr* und *van Dorp* 398. Chlorphenolsulfosäuren *H. E. Armstrong* und *Prevost* 404, Chlornitrophenolsulfosäuren, Bromnitrophenolsulfosäuren 405, Bromphenol aus Bromanilin, Bromdinitrophenol 406. Jodnitrophenole *Busch* 461. Ueberg. v. den isomer. Chloranilinen zu d. entsprechend. Chlorphenolen u. Chlorbenzoësäuren *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 487. Oxydationsprodukt des flüchtigen Nitrophenols *Goldstein* 734. Nitrosophenol *Ad. Baeyer* u. *H. Caro* 811. Verhalten des bei 45° schmelz. Nitrophenols gegen Cl und Br *H. E. Armstrong* und *E. W. Prevost* 922 (*H. Hübner* 1087), gegen H_2SO_4 *H. E. Armstrong* und *J. D. Brown* 923, *J. Post* 1325. Stellung der Sulfogruppe in der Phenolparasulfonsäure *H. E. Armstrong* 925, *J. Post* 1325. Zersetzung des Dichlornitrophenols (Schmp. 125°) beim Erwärmen *H. E. Armstrong* und *J. D. Brown* 926, Schmelzp. des Dibromnitrophenols 927 Anmerkung. Nitrosophenol *A. Baeyer* und *H. Caro* 964. Bromnitrophenolsulfosäuren, Nitrophenolsulfosäuren, Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenole *H. E. Armstrong* und *J. D. Brown* 1025. Zersetzung des Dichlornitrophenols durch Wärme *dieselb.* ebendas. Verhalt. v. Aethylphenol zu Phosphorsäureanhydrid *P. Chrustschoff* 1166. Bromphenol *R. Fittig* und *E. Mager* 1176. Verbindungen von Phenol mit Aldehyden *E. ter Meer* 1200. Nitroamidophenol *A. Barbaglia* 1259. Benzoylamidophenole *H. Morse* 1319. Ueber Phenolderivate *J. Post* 1322. Zusammenhang substituirter Benzole u. Phenole *F. Beilstein* und *A. Kurbatow* 1395. Chlornitrophenol *A. Laubenheimer* 1601.

Phenyl. Phenylphosphin *A. Michaelis* 6, phenylphosphorige Säure a. Phosphenylchlorid 7, Phosphenyljodid 8. Carbodiphenylimid *W. Weith* 10 ff., Ueberführg. in Diphenylharnstoff 12, in α-Triphenylguanidin 13. 14. Oxydationsprodukte der Tolylphenylketone *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 17, Ueberführung von Paratolylphenylketon in Parabenzyltoluol 18. Verhalten des Methyldiphenylamins gegen Hitze, Schmelzpunkt des Diphenylamins *C. Gräbe* 49. Constitution des Phenylbromäthyls und abgeleitet. Kohlenwasserstoffe *Br. Radziszewski* 140 (*E. Bandrowski* 1016), Phenyläthylacetat 141, Diphenyläthan 142, Phenylbrompropyl, Phenylbromallyl 143. Phenylirt. weiss. Präcipitat *C. Forster* 294. β-Dinitrophenylmethyläther, β-Dinitrophenyläthyläther *H. Salkowski* u. *G. Rehs* 371. Aethenyldiphenyldiamin, Darstellung, Eigenschaften, Verhalt. zu nascent. H, zu Br, Aethenyldinitrodiphenyldiamin *R. Biedermann* 541. Aethenyldiphenyldiamin aus Acetanilid durch Einwirkung von PCl_5 *E. Lippmann* 541. Verhalten von Diphenylamin zu Chlorcyan *W. Weith* 843. Derivate der Tolylphenylketone *H. Plascuda* und *Th. Zincke* 982, Di-, Mono- u. Trinitrotolylphenylketon 983. Phenyldiphenylketon *J. Weiler* 1189. Triphenylcarbinol *W. Hemilian* 1207. Phenylcresyl *P. Barbier* 1548. Reduct. von Methylphenylketon *C. Gräbe* 1625. Ueber Siedepunktsdifferenzen

Digitized by Google

zwischen Diphenyl- und Diphenylenverbindungen *ders.* 1629. Rhodanphenyl *O. Billeter* 1753. Methyl-, Aethyl-, Amyldiphenylamin *Ch. Girard* 1790. Diphenyl s. auch unt. D.

Phenylen. Diphenylensulfid *C. Gräbe* 50, Diphenylendisulfid 51. Phenylendiamin aus Dinitrotoluol *C. Wurster* 148. Zusammenhang der Phenylendiamine mit den isomeren Dinitrobenzoësäuren *C. Wurster* und *G. Ambühl* 213, Phenylendiamin a. Dinitrobenzoësäure 214, Constitution der Phenylendiamine 215. Bromphenylendiamin *L. Remmers* 347, Aethenylbromphenylendiamin 348. Phenylendiamin als Nebenprodukt der Anilinfabrication *A. W. Hofmann* 812. Constitution der Phenylendiamine *Pet. Griess* 1227. Diaceto-, Mononitrodiaceto-, Nitrophenylendiamin *A. Barbaglia* 1257. 1258. 1259. Phenylenoxaminsäure *O. Klusemann* 1261. β-Phenylendiamin, Diaceto-, Dinitrodiacetophenylendiamin *R. Biedermann* und *Ledoux* 1531, Dinitro-, Mononitrodiaceto-, Mononitrophenylendiamin 1532. 1533. Dichlorphenylendiamin *O. N. Witt* 1604.

Phloreïn *R. Benedikt* 445.

Phloretinsäure, Constitut. *W. Körner* und *P. Corbetta* 1736, Methylphloretins. 1732, Aethylphloretins., Oxydationsprodukte d. Methyl- u. Aethylphloretins. 1736.

Phloroglucin, Einwirkung von salpetriger Säure *R. Benedikt* 445. Phloroglucinanhydrid *J. Piccard* 891. 1485, *H. Hlasiwetz* 1332.

Phoron *L. Claisen* 1168.

Phosen *Barbier* 1445.

Phospham *M. Salzmann* 494.

Phosphanilin, s. u. Phosphine.

Phosphate, s. unter Phosphorsäure.

Phosphenyl. Phosphenyljodid *A. Michaelis* 8. Phosphenylsäure *A. Michaelis* und *C. Mathias* 1070 ff., Aethylphosphenylsäure 1072.

Phosphenylige Säure *A. Michaelis* und *J. Ananoff* 1688.

Phosphine. Phenylphosphin (Phosphanilin) *A. Michaelis* 6, Diäthylphenylphosphin *A. Michaelis* und *J. Ananoff* 1692.

Phosphor. Ueber aromat. Phosphorverbindungen *A. Michaelis* 6, *A. Michaelis* und *C. Mathias* 1070, *A. Michaelis* und *J. Ananoff* 1688. Verhalten von P_2J_4 zu AgCl *A. Gautier* 185, zu Zinkäthyl *Wurtz* ebend. Ueber den sogenannten schwarzen Phosphor *E. Ritter* 190, *Blondlot* 656. Verbrennungswärme der verschiedenen Phosphorarten *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 482. Phosphorfabrication (Pat.) *J. H. Player* 1032. Dampfspannungen des Phosphors *Joubert* 1038.

Phosphorescenz des Phosphors, Schwefels u. Arseniks *Joubert* 1038.

Phosphorige Säure. Phenylphosphorige Säure aus Phosphenylchlorid *A. Michaelis* 7. Constitution der phosphorigen Säure und des Phosphorigsäureäthylesters *C. Zimmermann* 289, dreibasisch. Natriumphosphit 290. Constitution der phosphorigen Säure *A. Michaelis* und *J. Ananoff* 1688. Wärmetönung bei Bildung der phosphorigen Säure, Schmelz- u. Lösungswärme der phosphorigen Säure *J. Thomsen* 996, Oxydation der phosphorigen Säure zu Phosphorsäure 997.

Phosphorit. Estremadura-Phosph. *B. Niederstadt* 107.

Phosphorsäure. Darstellung löslich. Kalkphosphats (Pat.) *E. P. H. Vaughan* 195. Darstellung alkalisch. Phosphate (Pat.) *A. Brown* 195. Verhalten von Calciumphosphaten zu Calciumcarbonaten in höherer Temperatur *F. Wibel* 220 ff., *C. Aeby* 555 ff. Bildung von Calciumsuperphosphat *J. Kolb* 594. Darstellg. von rein. Kalkphosphat (Pat.) *C. Morfit* 601. Künstliche Thonerdephosphate (Pat.) *ders.* ebend. Ueber die Retrogradation

Digitized by Google

der Superphosphate *Millot* 657. Darstellung von Phosphorsäure u. Phosphaten (Pat.) *B. W. Gerland* 661. Bestimmung von Phosphors. in Phosphaten *F. Jean* 737. Wärmetönung bei der Bildung der Orthophosphorsäure, Schmelz- und Lösungswärme der Orthophosphorsäure *J. Thomsen* 996. Verbesserungen in der Darstellung von Phosphors. (Pat.) *F. M. Lyte* 1033. Phosphate des Eisens und des Aluminiums *Millot* 1446.

Phosphorvergiftung, Verhalten des Urins nach derselben *F. Selmi* 1463.

Phosphorwasserstoff, Dampfdichte des flüssigen *Croullebois* 262. Darstellung d. flüssigen Phosphorwasserst. in Vorlesungen *A. W. Hofmann* 531.

Photographie, Anwendung d. Stickoxyd-Schwefelkohlenstofflichts in derselben *Eug. Sell* 1522.

Photometrie (Pat.) *F. J. Bolton* und *C. E. Webber* 1655.

Phtaleïn. Dichlorphtaleïnphenolanhydrid *E. Fischer* 1212, Reduction mit rauchend. HJ 1213, Phtaleïnorcin + HCl 1214.

Phtalinorcin *E. Fischer* 1215.

Phtalsäure. Phtalsäure-, Terephtalsäure-, Isophtalsäurephenyläther *J. Schreder* 705. 707. 708, Thiophtals., Thiotere-, Thioisophtals. 706. 708, Thiophtalsäureanhydrid 706. Neue Bildungsweise d. Phtalsäure *W. Weith* und *R. Bindschedler* 1106. Constitution der Phtalsäuren *A. Ladenburg* 1137.

Phtalyl. Phtalyl-, Tere-, Isophtalylchlorid *J. Schreder* 705. 707. 708.

Pikryl. Parapikrylmeta- u. Parapikrylparanitranilin *P. T. Austen* 1248. 1249, Parapikrylmetapikrylamin 1249, Diparapikrylamin und Bariumdiparapikryldiamin 1250 u. 1251, *R. Gnehm* 1399.

Pimarsäure *Cailliot* 484.

Pimelinsäure. Oxypimelinsäure *R. Fittig* u. *B. Mielck* 650. α-Pimelinsäure *C. Schorlemmer* u. *R. S. Dale* 808.

Pinakolin, Constitution *Friedel* 122, *A. Buttlerow* 728.

Pinakon, Constitut. *A. Buttlerow* 729.

Pinalinsäure, Identität mit Trimethylessigsäure *A. Buttlerow* 728.

Platin. Beryllium-Platinchlorid *J. Thomsen* 75. Aluminium-Platinchlorid *A. Welkow* 304. Ueber Absorption v. H d. Platinschwarz *P. A. Favre* 737.

Pökeln von Schweinefleisch (Pat.) *J. P. Davies* 827.

Polyverbindungen, s. d. einfache V.

Präcipitat, phenylirt. weiss. *C. Forster* 294.

Preisausschreibung „für die beste wissenschaftliche und experimentelle Arbeit über die Verbindungsweise des Schwefels im Ultramarin und dessen chemische Constitution" 667. 1474. Preisausschreibung der *Société hollandaise des sciences, à Harlem* 834.

Propan. Nitropropan, Pseudonitropropan, Verhalten zu Kaliumnitrit *V. Meyer* u. *J. Locher* 671. 674. Einwirkung von Br auf Kaliumpseudonitropropan *V. Meyer* u. *J. Tscherniak* 715, auf normal. Kaliumnitropropan 716. Darstellung des Pseudonitropropans *V. Meyer* u. *J. Locher* 787, Dinitropropan 1616.

Propargyl. Dipropargyl, Constitut., Dipropargyloctobromid *L. Henry* 20. Propargylmono-, -tri-, -pentabromid *ders.* 761.

Propioncumarin und Abkömmlinge *W. H. Perkin* 1653.

Propionsäure. Bichlorpropionsäure *L. Henry* 414. Vorkommen des Nitrils der Phenylpropionsäure *A. W. Hofmann* 521. Chlorobrompropionsäuren *L. Henry* 757. 758. Einwirkg. des Silberoxyds auf Bichlorpropionsäureäther *E. Klimenko* 1405.

Propyl. Phenylbrompropyl *Br. Radziszewski* 143. Gechlorte Diisopropyle *R. D. Silva* 952. Diisopropylketon,

Digitized by Google

Methylisopropylketon *R. Münch* 1370. Einwirkung von Br auf Propylalkohol *E. Hardy* 1547. Darstellung des Pseudopropylalkohols *F. Flawitzky* 1650. Spontane Zersetzung der Propylnitrolsäure *V. Meyer* u. *J. Locher* 672. 786, Propylpseudonitrol *dieselb.* 788. 1506. 1613 ff.

Propylen. Bromjod-Propylen *Maxwell Simpson* 131. Nitropropylen *Ernst Brackebusch* 225. Einwirkung des Kupfer-Zink-Elements auf Brompropylen *Gladstone* u. *Tribe* 365. Propylenchlorobromide, Propylenchlorid *Reboul* 1037. Einwirkung v. Natrium auf d. Propylenbromide *ders.* ebenda. Propylenglycol *ders.* ebenda. Aether d. Propylenglycols, Chlorhydrine *ders.* 1448. α-u.β-Brompropylen *ders.* 1453. Propylenmonochlorhydrin *Grimaux* 1649, *L. Henry* 1789.

Propylnitrolsäure, *V. Meyer* u. *J. Locher* 672, Einwirkg. v. H_2SO_4 673.

Protamin im Lachssperma *A. Miescher* 376, *J. Piccard* 1714.

Proteïnkörper *A. Béchamp* 120, *Schützenberger* 1646.

Protocatechusäure, Unterschied ihrer Reactionen von denen des Brenzcatechins *F. Tiemann* und *W. Haarmann* 618. Einwirkung von Br auf Protocatechusäure *Stenhouse* 1653.

Pseudoverbindungen, s. auch die Verbindungen selbst.

Pseudonitrolc *V. Meyer* u. *J. Locher* 788. 1506. 1613 ff.

Pseudoschwefelcyan *Ponomareff* 1040. 1792.

Pterocarpin *Cazeneuve* 1798.

Pulver, über die Explosion desselben *Noble* u. *F. A. Abel* 1451.

Purpurin, Darstellung durch Oxydation des Alizarins *F. de Lalande* 1545. Pseudopurpurin *A. Rosenstiehl* 1546.

Purpuroxanthin *A. Rosenstiehl* 1547.

Pyrenchinon, Verbindung mit sauren schwefligsauren Salzen *C. Gräbe* 785 Anmerkg.

Pyridinbasen, physiologische Wirkg. *M'Kendrick* u. *Dewar* 1458.

Pyrogallol. Einwirkung von Br in Gegenwart von Wasser auf Brompyrogallol *Stenhouse* 1550.

Pyrophosphorsaure Salze *C. N. Pahl* 478.

Pyrotraubensäure, Formel *E. Grimaux* 597. Tribrompyrotraubensäure *ders.* 596. Ureïde der Pyrotraubensäure *ders.* 1542. 1790.

Pyruvil *E. Grimaux* 1790. 1797.

Q.

Quarten. Diphenyltrichlorquarten *E. Hepp* 1420, Dinitrodiphenyltrichlorquarten, Diphenyltrichlorquartendisulfosäure 1421.

Quecksilber. Mercuridphenylammonchlorür, Darstellung, Einwirkung auf substituirte Thioharnstoffe *C. Forster* 294. Quecksilbertolyl *A. Ladenburg* 389. Quecksilberacetanilid *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 623, Verhalten von Quecksilberacetamid gegen verschiedene Reagentien 624. Analyse von Quecksilberbenzamid *A. Oppenheim* u. *v. Czarnomsky* 625 Anmerkg. Quecksilberphenylxanthogenamid *St. Stephanowitz* 692. Verbindungen d. Schwefelquecksilbers *K. Heumann* 1388, Einwirkung d. Kupferchlorids auf Schwefelquecksilber 1390. Zersetzung des Quecksilbersulfats durch Wasser *A. Ditte* 1549.

Quecksilber-Luftpumpe *Mendelejew* 731

R.

Raffination von Metallen (Pat.) *J. H. Johnson* 742.

Ranit *S. R. Paykull* 1384.

Resorcin. Monojodresorcin *Maxwell Simpson* 131. Resorcin aus Dinitrobenzol *C. Wurster* u. *E. Nölting* 904.

Respiration der Pflanzenblätter *P. P. Déherain* u. *H. Moissan* 656.

Rhodansalze zum Titriren von Silber

Digitized by Google

J. Volhard 95 Anmerk. Rhodanphenyl *O. Billeter* 1753.

Rhodium, merkwürdige Eigenschaften *St. Claire Deville* u. *Debray* 1038.

Ricinusölseife, Destillat aus derselb. *E. Neison* 599. Behandlung von Ricinusöl mit Ueberschuss von Aetzkali *ders.* 1025.

Rivolit *Ducloux* 821.

Roestgase, Verwerthung (Pat.) *B. Todd* 132.

Rostschutz für Eisen durch Vernickeln *Böttger* 1537. Rostschutzanstrich (Pat.) *W. C. Nangle* 1552.

S.

Saccharose, Isomeres derselben *A. Gautier* 1549.

Säuren, zur Synthese aromatischer *V. v. Richter* 1145.

Salmiak, Constitution *V. Meyer* u. *M. Lecco* 1748.

Salicylsäure. Chlornitrosalicylsäure *W. Rogers* 463. Nitrosalicylsäuren *L. B. Hall* 1320. Verhalten d. Oxysalicylsäure bei der Destillation *Eug. Demole* 1436, Jodsalicylsäuren 1437, Einwirkung von schmelzendem Kali auf reine Dijodsalicylsäure 1439, Verhalten der reinen Oxysalicyls. in der Wärme 1441. Antiseptische Eigenschaften der Salicylsäure *v. Heyden* 1523.

Salpeter. Auslaugen von Rohsalpeter (Pat.) *R. F. Fairlie* 1028. Verunreinigungen des Chilisalpeters *Guyard* 1039.

Salpetersäure, Wärmetönung beim Verdünnen *Berthelot* 592. Bereitung von Salpetersäureäthern *G. Champion* 657. Isomorphismus u. Isosterismus der Salpetersäure und Kohlensäure *H. Schröder* 677. Ueber den Salpetersäureverlust bei der Fabrikation englischer Schwefels. *W. Hasenbach* 678, *C. Büchner* 1665. Quelle des Vorkommens von Salpeters. in der Natur *L. Carius* 1482.

Salpetrige Säure. Bariumnitrit *Berthelot* 123. Wärmetönung bei Bildung der salpetrigen Säure aus den Elementen *ders.* ebenda. Quelle d. Vorkommens von salpetriger Säure in der Natur *L. Carius* 1482.

Salzlösungen, Spectral- u. Thermal-Eigenschaften gewisser *W. N. Hartley* 740. Concentrirung von Salzlösungen (Pat.) *A. Ungerer* 829. Ueber Diffusion von Salzlösungen *C. Marignac* 822. Salzanalysen v. Ciechocinek *F. Wreden* u. *A. Fuchs* 1147.

Salzsäure, Condensation u. Reinigung von Salzsäuregas (Pat.) *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 660. Salzsäuregewinnung aus Lösungen v. Superphosphat (Pat.) *C. Morfit* 744.

Samoït *J. V. Janovsky* 109.

Santonin. Metasantonin *St. Cannizzaro* u. *Amato* 1105.

Santonsäure, Einwirkung von HJ auf dieselbe *St. Cannizzaro* u. *Amato* 1104. Acetylsantonsäure *F. Sestini* 1461.

Sarkin im Lachssperma *J. Piccard* 1714.

Sarkosin, Verhalt. gegen Kaliumcyanat *E. Salkowski* 116. Verbindg. von Sarkosin u. Guanidin *E. Baumann* 1151, Sarkosinharnsäure 1152.

Sauerstoff. O-Gehalt des Wassers artesischer Brunnen *Gérardin* 951. Gewinnung von O-Gas (Pat.) *J. A. Wanklyn* 1029, *C. W. Harrison* 1552.

Schafwolle, Entfettung (Pat.) *F. W. Dunn* u. *O. Prangley* 1467.

Schiessbaumwolle, Darstellg. (Pat.) *S. J. Mackie* 741. 1552, *J. W. Gray* 743, *W. R. Lake* 1028.

Schutzfirniss für Holz und Metall (Pat.) *J. R. Casbay* 133. Schutzcomposition für Schiffböden (Pat.) *W. R. Lake* 660. *J. G. Redmann* 1656.

Schutzmittel für Holz, Metall, Stein u. s. w. (Pat.) *W. Morgan-Brown* 1027.

Schwefel. Schwefelverbindungen des Selens *H. v. Gerichten* 26. Direct durch Schmelzung gebildete rhomb.

Digitized by Google

Schwefelkrystalle *C. Silvestri* 82. Krystallograph. u. chem. Beziehungen natürlich. S-, As- u. S-As-Verbindung. *C. Rammelsberg* 152. Gegenwärtiger Stand der sicilian. Schw.-Industrie *L. Parodi* 358. Ausdehnungscoëfficient des geschmolz. Schwefels, Schmelzp., specif. Gew. des Schwefels *G. Pisati* 361. Isomorphismus des Schwefels mit Selen *C. Rammelsberg* 669. Thermische Constanten der Schwefelverbindungen *Berthelot* 735. 737. Einfluss des Gypses auf die Schwefelgewinnung *F. Sestini* 1295. Entstehg. octaëdrisch. u. prismatisch. Schwefelkrystalle in derselb. Flüssigkeit *Gernez* 1449. Spectrum des Schwefels *G. Salet* 1788. 1790.

Schwefelkohlenstoff, Einwirkg. auf die Hydrate von Kalk, Baryt u. Magnesia *D. Walker* 1459.

Schwefelmetalle, Zerlegung mit Salzsäure *C. Rammelsberg* 544. Entschwefelung von Schwefelmet. durch Zinkstaub oder nascent. Wasserstoff *C. Heumann* 753.

Schwefelsäure, Concentriren derselb. (Pat.) *H. A. Dufrené* 194. Thermische Constanten des zweiten krystallisirten Schwefelsäurehydrats *Berthelot* 482. Schmelzp. u. Krystallform des zweit. Schwefelsäurehydrats *Is. Pierre* und *Puchot* 595. Kalium- u. Natriumquadrisulfat *H. Lescoeur* 653. Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure auf organ. Verbindungen *H. E. Armstrong* u. *W. H. Pike* 1024. Einwirkg. der Schwefels. auf Blei *Mallard* 1446. Verhalten von trockn. schwefelsaurem Na zu Wasser *de Coppet* 1448. Darstellung von schwefelsauren K. u. Na (Pat.) *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 1554. Destillation des Schwefels aus Glasretorten *F. M. Raoult* 1790.

Schwefelwasser der Pyrenäen *F. Garrigon* 1543.

Schweflige Säure, Additionsprodukt mit Zinkäthyl *Silv. Zuckschwerdt* 292. Vereinigung von schweflig. Säure mit Sauerstoff unter d. Einfluss des electrischen Stroms *M. P. v. Wilde* 357. Doppelsalze der schwefligen Säure *E. Berglund* 469. Constitution des Schwefligsäureäthyläthers *A. Michaelis* u. *G. Wagner* 1074.

Sebacinsäure *E. Neison* 130. Sebacylsaures Co *Otto N. Witt* 219, Darstellg. grösserer Mengen von Sebacylsäure 220.

Seetang, Aufbewahrung, (Pat.) *E. C. C. Stanford* 134.

Seewassereis *J. Y. Buchanan* 1457.

Seifenwässer, Verwerthung (Pat.) *J. Thom* 193. Seifengewinng (Pat.) *W. Lorberg* 828. Neue Methode der Seifenuntersuchung *O. Meister* 1742.

Selen. Schwefelverbindungen des Selens *H. v. Gerichten* 26 ff., Arsensulfoselenür, Arsenselenosulfür 29, Antimonsulfoselenür 30, Krystallform des Selens, Isomorphismus mit Schwefel, moleculare Modification *C. Rammelsberg* 669. Selenbenzamid *F. v. Dechend* 1273. Dibenzyldiselenid *C. L. Jackson* 1277, Trimethylselenin 1279. Selencyanäthylen, Diselenätholsäure *B. Proskauer* 1280, Selencyanmethylen 1281. Verarbeitg. von Selenschlamm auf Selen *L. F. Nilson* 1719.

Selenige Säure, Reaction auf dieselbe *H. v. Gerichten* 30. Benzylselenige Säure *C. L. Jackson* 1278.

Senföl. Butylensenföle *A. W. Hofmann* 509. Crotonylsenföl *ders.* 514. Vinylsenföl *ders.* 517. Ueb. Entschwefelung des Phenylsenföls mit metallischem Kupfer *ders.* 523. 814. 1020, *W. Weith* 722. 1017. Parachlorphenylsenföl *F. Beilstein* u. *A. Kurbatow* 1489. Entschwefelung des aus Parabromanilin entstehend. Senföls *Weith* u. *Landolt* 1746.

Siedepunkt-Verschiedenheiten, zur Erklärg. derselben bei metamer. Körpern *A. Naumann* 173. Ueb. den Ein-

Digitized by Google

fluss der Stellung des Sauerstoffs auf den Siedepunkt *ders.* 206. Ueb. die Genauigkeit von Siedepunktsbestimmungen *C. Hell* 561 Anmerkg.
Siegburgit *v. Lasaulx* 1539.
Silber, Titrirung mit Rhodansalzen *J. Volhard* 85 Anmerkg. Ueber die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers *E. Schultz-Sellack* 386, *H. Vogel* 550. Verhalten der Silberhaloïdsalze unter dem Einfluss des Sonnenspectrums *ders.* 545, *Edm. Becquerel* 1449. Verhalten von Silbernitrat zu Wasserstoff *Pellet* 656, *Békétoff* 1794. Allotropische Modification. des Jodsilbers *G. F. Rodwell* 1794.
Silicium. Siliciumphenyltriäthyl, Siliciumäthyl, Siliciumdiphenyldiäthyl *A. Ladenburg* 388, Siliciumtolylchlorid, Silicotoluylsäure 390.
Soda. Ueb. den Ammoniak-Sodaprocess *A. Bauer* 272. 709, *R. Günsberg* 644. Sodafabrikation (Pat.) *A. R. Arrott* 658, *J. Young* 830, *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 1657. Ueber die Fortschritte in der Sodafabrikation *Lunge* 1526. Zum Capitel „Sodafabrikation" *J. E. Siebel* 1786.
Solanidin, mikrochemisches Verhalten *Fr. Selmi* 80.
Solanin, mikrochemisches Verhalten *Fr. Selmi* 80.
Sonnenspectrum, Schwankungen in der chemischen Wirkung u. Apparat zur Messung derselben *H. Vogel* 88. Beziehungen zwischen der chemischen Wirkung des Sonnenspectrums, der Absorption und anomalen Dispersion *ders.* 976.
Spiegelglas (Pat.) *T. Brown* 1658.
Sprengmittel (Pat.) *W. E. Newton* 743, *H. H. Murdoch* 1467.
Stärke, lösliche *Musculus* 824.
Stahl (s. auch unter Eisen). Härten von Stahl (Pat.) *W. E. Newton* 131. Gussstahl (Pat.) *H. A. Bonneville* 602. Stahlfabrikation (Pat.) *E. J. Payne* 828, *P. Jensen* 1031, *J. P. Sharp* 1467. Restitution verbrannten Stahls *S. L. Davies* 1026.
Stearin, Reindarstellung (Pat.) *A. M. Clark* 1030.
Stenhouse'scher Körper *C. Bischoff* 628.
Stickstoff. Wärmetönung bei Bildg. der O-Verbindungen des Stickstoffs *Berthelot* 123. 188. 190, *J. Thomsen* 379. Trisulfonäthyl-Stickoxyd *Silv. Zuckschwerdt* 294. Werthigkeit des Stickstoffs *V. Meyer* u. *M. Lecco* 1748.
Stilben *Br. Radziszewski* u. *A. Sokolowski* 144. Verhalten des Stilbens in der Hitze *P. Barbier* 1036. Darstellg. des Stilbens *F. C. Lorenz* 1096, Behandlung des Stilbens mit HNO_3 1097. Stilben *E. Hepp* 1409, Isostilben 1412, Diäthylstilben 1414, Tetramethylstilben 1416, Hexamethylisostilben 1418.
Strontium. Darstellung v. Strontiumcarbonat (Pat). *E. T. Hughes* 742.
Structurformeln und Affinität, Beziehungen *Wright* 1654.
Strychnin, mikrochemisches Verhalten *Fr. Selmi* 80.
Styphninsäure *Pet. Griess* 1223.
Styrol. Metastyrol *Br. Radziszewski* 141.
Suberon *C. Schorlemmer* u. *R. S. Dale* 806.
Succidcyansäure *N. Menschutkin* 25. 128.
Suezkanal, Analysen von Wasserproben desselben *Durand-Claye* 1036.
Sulfate, Dissociation wasserhaltiger *Debray* 1548.
Sulfide, Behandlung metallischer (Pat.) *J. Hargreaves* u. *T. Robinson* 830.
Sulfine, aromatische *C. Schöller* 1274.
Sulfoverbindungen, s. auch die Verbindungen selbst.
Sulfocarbonsäure. Darstellung von Bariumsulfocarbonat im Grossen *P. Thenard* 1545.
Sulfocyan *Phipson* 598. Metallische Doppelsulfocyanide *W. Skey* 1459.

Digitized by Google

Sulfocyansäure, Bestimmung *Phipson* 598.
Sulfone, über gemischte *P. Chrustschoff* 1167.
Sulfosäuren, aromatische *E. Nölting* 1308. Neue Darstellung von Amidosulfosäuren *H. Limpricht* 1349.
Syrupraffination (Pat.) *A. L. Clark* 1655.

T.

Tannin, Einwirkung von Br *Stenhouse* 1653.
Tectochrysin, Constitut. *J. Piccard* 891.
Telegraphendrahtisolator (Pat.) *W. R. Lake* 1035.
Tereben. Physikal. Eigenschaft. des Terebens *Riban* 190. Verhalten von Tereben zu Jod *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 626.
Terebenten. Isoterebenten *Riban* 1450. 1452. Tetraterebenten *ders.* 1541.
Terebinsäure, Constitut. *R. Fittig* u. *B. Mielck* 649.
Terephtalsäure, s. u. Phtalsäure.
Terpene, zur Kenntniss desselben *A. Oppenheim* u. *S. Pfaff* 625. Physikalische Eigenschaften des Terpentinöls *Riban* 190. Constitut. des Terpentinöls *R. Fittig u. B. Mielck* 651. Oxydationsprodukte des Terpentinöls mit Salpetersäure *Guignet* 1038.
Thallium. Verbindungen des Thall. mit Alkoholradicalen *F. C. Hartwig* 298, Quantitat. Bestimmg. des Thall. 300. Ueb. Darstellg. von Thalliumtriäthyl *L. Carius* u. *C. Fronmüller* 302. Jodthalliumverbindungen *Th. Knösel* 576. 893, Ueberführg. von Tl Cl in das Sulfat 597. Isosterismus entsprechend. Ammonium- u. Thalliumverbindungen *H. Schröder* 676.
Thenardit, Versuche zur künstlichen Darstellung *Frank* 1539.
Thetin. Methylthetin *Crum Brown* u. *E. A. Letts* 696.
Thierkohle, Substitut für dieselbe (Pat.) *J. Robeg* 193.
Thionsäuren. Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren *W. Spring* 1157, Synthesen und Spaltungen derselben 1160, organische Polythionsäur. 1162.
Thionyl. Aethoxylthionylchlorid *A. Michaelis* u. *G. Wagner* 1074.
Thioprussiamsäuren *Ad. Claus* 233.
Thioverbindungen, s. auch die einfachen Verbindungen.
Thonerde, colloïdale Lösung *H. A. Chatelier* 654. Ueber Fällung von Thonerde mit Borax *C. Jehn* 675. Reaction auf Thonerde mit Morin *Maschke* 1537.
Thymolfarbstoff *C. Liebermann* 1100. Verbindung von Chloral mit Thymol *E. Jäger* 1197.
Titan. Hexachlortitan *Ch. Friedel* 187. *Ebelman's* Zweifach-Chlortitan ein Oxychlorid des Titans *derselbe* 265. Titanoxychlorid und ein neues Oxyd *Ch. Friedel* u. *J. Guérin* 1645.
Titelübersichten der in den neuesten Zeitschrift. veröffentlicht. Aufsätze chemischen Inhalts 83 (27. Dec. — 15. Jan.). 135 (15. — 30. Jan.). 196 (1 — 15. Febr.). 265 (15. — 26. Febr.). 366 (26. Febr. — 12. März). 488 (12.—27. März). 603. 663. 745. 830. 953. 1040. 1299. 1468. 1555. 1658. 1750. 1800.
Tolan *Br. Radziszewsky* u. *A. Sokolowski* 144. Verhalt. des Tolans in der Hitze *P. Barbier* 1036. Verhalt. des Tolans zu HJ u. P *ders.* ebendas.
Toluchinon. Trichlororthotoluchinon *M. Hayduck* 553.
Toluen, Darstellung *Tommasi* 826.
Toluidin. Reactionen des Metatoluidins *F. Lorenz* 448, Salze 449. Dinitrotoluidin *P. Wagner* 536, Ueberführung in Dinitrokresol 536, Ueberführung von Mononitracettoluidid in Mononitrokresol 537. Oxäthentoluidin *Eug. Demole* 635, Methyloxäthentoluidin 637, Dioxäthentoluidin 638, Vinyltoluidin 639. Neues Nitrotoluidin *O. Cunerth* 643. Paratoluidinsulfo-

Digitized by Google

säuren *v. Pechmann* 718, Bromtoluidinsulfosäure 719, Toluidindisulfosäure 720. Metabromtoluidin *E. A. Grete* 796. α- u. β-Parachlortoluidin *A. Engelbrecht* 797. Oxytoluidin *P. Wagner* 1270. Tribromtoluidin *M. Schäfer* 1356. Orthotoluidinsulfosäure *Pagel* 1393. Verhalten des Benzonitrotoluidins geg. Reductionsmittel *Ch. A. Bell* 1504.

Toluol. Parabenzyltoluol aus Paratolylphenylketon *A. Behr* und *W. A. van Dorp* 18. Verhalten des Toluols gegen Hitze *C. Gräbe* 48. Paranitrotoluolsulfosäure, Nitrotoluolsulfochlorid, Nitrotoluolsulfamid, Paramidotoluolsulfosäure, Monobromamidotoluolsulfosäure, Brom-, Chlortoluolsulfosäure *Fr. Jenssen* 56. 57. Metamidoorthotoluolsulfosäure *F. Lorenz* 449, Amidotoluoldisulfosäure 450. Metabromorthosulfotoluolsäure u. Derivate *Weckwarth* 451. Diamidosulfitoluol *J. Wiesinger* 464. Verhalten des Stickstoffs im Diamidotoluol *H. Hübner* 465. Orthoamidoparasulfotoluolsäure *M. Hayduck* 552. 1353, Dibromprodukt, Orthobromparasulfotoluolsäure, Diazoparasulfotoluolsäure 553, Nitroorthobromparasulfotoluolsäure 555. Metasulfotoluolsäure *v. Pechmann* 718, Parabrommetasulfotoluols. 719, Nitrosulfotoluols. 720. Metabromsulfitoluol *E. A. Grete* 795, Metabromnitrotoluol 796. α-Parachlorsulfitoluol *A. Engelbrecht* 796, Nitroparachlortoluole 797. Orthojodtoluol *A. Kekulé* 1007. Derivate des Benzyltoluols *H. Plascuda* und *Th. Zincke* 982, Dinitrobenzyltoluol 986. Verhalten von Toluol zu erhitzt. Bleioxyd *F. C. Lorenz* 1097. Nebenprodukte bei d. Darstellung des Benzyltoluols *E. Weber* u. *Th. Zincke* 1152. Toluolsulfosäure *P. Chrustschoff* 1167. Einwirkung von Chloral und Aldehyd auf Toluol *O. Fischer* 1191. Metabromtoluolsulfosäure *E. Wroblevsky* 1063. Nitrobromsulfotoluolsäure *M. Hayduck* 1353, Amidobromsulfotoluols., Amidosulfotoluols., Diazoverbindg. der Dibromorthoamidoparasulfotoluols. 1354, Tribromparasulfotoluols. 1355. Amidoorthobrommetasulfotoluols. *M. Schäfer* ebend., Amidoparabrommetasulfotoluols., Amidoparabromorthosulfotoluols., Dibromorthosulfotoluols. 1356. Bromsulfotoluolsäure, Sulfotoluols. *Pagel* 1393, Nitro-, Amidobromsulfotoluols., Diazoverbindung der Paramidoorthosulfotoluols. 1394, Amidosulfotoluolsäure, Dinitrodiazoverbindg. 1395. Aethyltoluol *P. Jannasch* u. *A. Dieckmann* 1513, Dinitroverbindgn. 1514, Trinitroverbindg. 1515. Verhalten des Nitrotuluols im thierisch. Organismus *M. Jaffe* 1673. Synthese des Metaäthyltoluols *E. Wroblevsky* 1680.

Toluyl. Oxydation von Orthotoluylsäure mit Chroms. *P. Jannasch* 110. Silicotoluylsäure *A. Ladenburg* 390. Vorkommen des Nitrils der α-Toluylsäure *A. W. Hofmann* 518 ff. Eine fünfte Oxytoluylsäure *F. Fittica* 927. Oxydation der Orthotoluylsäure zu Phtalsäure *W. Weith* 1057. Isomere Nitrotoluylsäuren, isomere Azotoluylsäuren *F. Fittica* 1357 u. 1358. 1528.

Toluylen. *Buff's* Amidotoluylensulfosäure ident. mit Paramidotoluolsulfosäure *Fr. Jenssen* 56. Toluylendiaminsulfosäure *J. Wiesinger* 464. Toluylendiamin *O. Cunerth* 644. Toluylen-, Isotoluylenalkohol *C. Forst* u. *Th. Zincke* 1713.

Tolyl. Tolylphenylketone, Oxydationsprodukte *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 17. Quecksilbertolyl *A. Ladenburg* 389, Siliciumtolylchlorid, Tolylsiliconsäure 390. Dimethyltolyloxäthylammonium *Eug. Demole* 638, Methyldiäthylenditolyldiammonium 640. Derivate d. Tolylphenylketone *H. Plascuda* und *Th. Zincke* 982, Di-, Mono- und Trinitrotolylphenylketon 983. Di-

Digitized by Google

tolylketon *E. Hepp* 1414. Ditolyl s. auch unter D.

Toxycologisch-chemische Untersuchungen *F. Selmi* 80. 1641.

Tracirpapier (Pat.) *H. E. Wagner* 1031.

Traubensäure, Bildung bei d. fabrikmässigen Darstellung der Weinsäure *Jungfleisch* 186.

Triverbindungen, s. auch die einfachen Verbindungen.

Triacetonamin, Triacetonhydramin *N. Sokoloff* und *P. Latschinoff* 1384, *W. Heintz* 1519.

Tricarballylsäure, Constitution *L. Henry* 24.

Trithionsäure, Constitut. *W. Spring* 1159.

Troïlit *St. Meunier* 483.

Tropäolum majus, ätherisch. Oel desselben *A. W. Hofmann* 518 ff.

Türkischrothfärben (Pat.) *A. C.* und *A. Duncan* 662. Rolle d. Thonerde-Oelsäureseife in der Türkischrothfärberei *A. Romegialli* 1296.

Turnerit *Pisani* 264.

U.

Ueberbromsäure. Ueb. Perbromate *M. M. P. Muir* 259.

Ueberjodsäure, spec. Gew. und Volum derselben *J. Thomsen* 71. Constitution der Ueberjods. *ders.* 114.

Uebermangansäure. Ueber Titrationen mit Kuliumpermanganat *Berthelot* 122, *E. A. Parnell* 1551. Formel d. Kaliumpermanganats *Maumené* 1448.

Uebersaure Salze *H. Lescoeur* 653.

Ultramarin. Bildung d. Ultramarins *E. Büchner* 989, roth. u. gelb. Ultramarin 992. S. auch unt. Preisausschreibung.

Umlagerungen, über dieselben in der aromatischen Reihe *Eug. Demole* 1436.

Unterbromige Säure, Additionsprodukte mit den Allylverbindungen *L. Henry* 457.

Unterchlorige Säure, Additionsprodukte mit Allylverbindg. *L. Henry* 409.

Unterphosphorige Säure, krystallisirte *J. Thomsen* 994, Wärmetönung bei der Bildung 996, Schmelz- und Lösungswärme 997, Oxydation zu Phosphorsäure 998.

Unterschweflige Säure, Constitution *H. Bunte* 646, *W. Spring* 1158. Aethylunterschwefligsäure *H. Bunte* 646. Organische Unterschwefligsäuren *W. Spring* 1157.

Uran. Ein neues Uranchlorid *H. E. Roscoe* 1131.

Ureïde d. Pyrotraubensäure *E. Grimaux* 1542.

Urethan. Aethylidenurethan *M. Nencki* 160, *C. Bischoff* 629. Einwirkung des Acetals auf Urethan *C. Bischoff* 629, des Monochloracetals 630, des Chlorals 631, des Bromals, des Crotonchlorals 632, des Acetaldehyds, des Valeraldehyds 633, des Monochlorvalerals, des Bittermandelöls 634. Zimmtaldehyd-Aethylurethan *ders.* 1079, Cuminol-Urethan 1079, Salicyligsäure-Urethan, Anisyligsäure-Urethan 1080, Furfurol-Urethan 1081, Propylurethan, Aldehyd-Propylureth., Valeral-Propylurethan, Benzaldehyd-Propylurethan, Verhalten von Methyl- und Amylurethan zu Aldehyden 1082. Phenylurethan *Eug. Sell* u *G. Zierold* 1232. Toluylenurethan *R. Lussy* 1263. Parachlorphenylsulfourethan *F. Beilstein* und *A. Kurbatow* 1490.

Urobilin *F. Hoppe-Seyler* 1065.

Urofuscohämatin *F. Baumstark* 1170.

Urorubrohämatin *F. Baumstark* 1170.

Uvitinäure. Oxyuvitinsäure *A. Oppenheim* und *S. Pfaff* 932.

V.

Vaalit *Maskelyne* u. *Flight* 1027.

Valeriansäure. Oxisovaleriansäure *Ley* u. *Popoff* 732.

Vanillin, künstliches, und Derivate *F. Tiemann* u. *W. Haarmann* 613 ff.,

Digitized by Google

natürliches 616, Constitut. 619, Constitut. seiner Spaltungsprodukte 621.
Verbrennungsanalysen *A. Mitscherlich* 1528.
Verbrennungsgase, Verwerthung (Pat.) *B. Todd* 132.
Verbrennungspunkt *A. Mitscherlich* 1528.
Verdichtung bei der Bildg. einfacher fest. oder flüssig. Verbindgn. *H. Baumhauer* 1681.
Vesczelyt *Schuchardt* 1539.
Vinyl. Dibromjodvinyl *Maxwell Simpson* 131. Vinylsenföl *A. W. Hofmann* 517.
Volcano, interessant. Vorkommen von Kieselsäure auf der Insel *A. Baltzer* 1740, Stand der Fabrikation 1742.
Volumconstitution fester Körper *H. Schröder* 676. 898. 1115.
Vorlesungsversuche. Demonstration der Farbe d. Kaliumdampfes *H. Kämmerer* 170. Bildung von Acetylenkupfer *M. P. v. Wilde* 352. Demonstration der O-Aufnahme durch Hefe, sowie der Phänomene d. Blutumlaufs *Schützenberger* 484. Oxydirende Wirkung der Kohle *A. W. Hofmann* 530. Oxydation, veranschaulicht durch Bildung gefärbt. aus ungefärbt. Verbindungen bei Berührung mit der Luft *ders.* ebendas. Flüssiger Phosphorwasserstoff *ders.* 531. Dichtigkeitsmaximum des Wassers *ders.* 532. Natriumpresse *ders.* 534. Umgekehrt. *Leidenfrost*'scher Versuch zur Veranschaulichung des Verhalt. der Alkalimetalle zum Wasser *ders.* 535. Veränderung des Zinnobers am Licht *C. Heumann* 751. Vorlesungsversuch zur Osmose *Arn. Heintz* 897. Reaction auf Narceïn *Aug. Vogel* 906. Oxydat. von NH_3 durch Ozon *L. Carius* 1482. Bildg. von Jodphosphonium *A. Bannow* 1498. Oxydation des metallisch. Aluminiums *C. Jehn* und *H. Hinze* 1498. Umgekehrte Flammen *Landolt* 1526. Nachweis der Zersetzg. des Glases durch warm. Wasser *Maschke* 1536. Ueberführg. von Schwefelharnstoff in Carbodiimid *E. Mulder* 1637. Darstellung von Cadmiumkrystallen *H. Kämmerer* 1724.
Wärme. Zur Geschichte des Einfluss. der Temp. auf die Wärmeentwickl. bei chemisch. Vorgäng. *Alex. Naumann* 75. Wärmetönung bei Bildung der O-Verbindungen des Stickstoffs *Berthelot* 123. 188. 190, *J. Thomsen* 379. Erniedrigung der Körperwärme durch Alkoholgenuss *Parkes* 261. Ueber die Multiplen in der chemischen Wärmetönung *J. Thomsen* 452. Wärmetönungen beim Verdünnen von Salpetersäure *Berthelot* 592. Wärmetönung bei der Bildung der phosphorig. Säure, Orthophosphors. und unterphosphorig. Säure *J. Thomsen* 996, Schmelz- u. Lösungswärme derselben 996 u. 997. Wärmetönung bei Bildung der Arsensäure u. der arsenig. Säure aus ihren Elementen, latente Lösungswärme derselben *ders.* 1002. Oxydationswärme des Arsens *ders.* 1005. Wärmeeffect bei Auflösung eines wasserfreien Salzes in Wasser *Berthelot* 1035. Wärmetönungen bei Krystallisat., Fällung u. Verdünnung *Berthelot* 1040.
Warwickite *Lawr. Smith* 1546.
Waschwässer, Behandlung (Pat.) *E. T. Hughes* 742.
Wasser, Untersuchung auf seine Trinkbarkeit *Böttger* 1536. Enthärten des Wassers (Pat.) *A. C. Henderson* 1553.
Wasserbäder, Ersatz derselben *H. Kämmerer* 1727.
Wasserdichte Composition (Pat.) *T. I. Denne* und *A. Hentschel* 602. Wasserdicht. Schutz für Mauerwerk (Pat.) *R. Knott* 1028.
Wasserstoff. Spec. Gew. des Hydrogeniums *Troost* u. *Hautefeuille* 596. Darstellung von Wasserstoffgas (Pat.) *J. F. Lackersteen* 1297. Freiwerden

Digitized by Google

von H aus Schimmel- u. Pilzvegetation *F. Selmi* 1642.

Wasserstoffsuperoxyd, vortheilhafte Darstellung *J. Thomsen* 73. Wasserstoffsuperoxyd als Cosmeticum *A. v. Schrötter* 980. Quelle d. Vorkommens von Wasserstoffsuperox. in der Natur *L. Carius* 1482, *Weith* u. *Ad. Weber* 1745. Nachweis neben salpetrig. Säure *L. Carius* 1484. Ueb. d. atmosphärische Wasserstoffsuperoxyd *E. Schöne* 1693.

Wasserstoffsupersulfid *W. Ramsay* 1025.

Weine, Untersuchung italienischer *F. Sestini, G. del Torre* u. *A. Baldi* 1294.

Weinfarbstoff, Methode zur direct. Bestimmung *E. Grassi* 359.

Weinsäure. Bildg. inactiv. Weinsäure bei der fabrikmässigen Darstellg. des Weins *Jungfleisch* 186. Thermische Untersuchungen üb. die verschiedenen Weinsäur. *Berthelot* u. *Jungfleisch* 481.

Wickensamen, ein diastatisches und peptonbildendes Ferment in denselben *v. Gorup-Besanez* 1478.

Wismuth. Lager von Wismutherzen bei Meymac *Ad. Carnot* 187. 1452. 1541. Beryllium-Wismuthjodid, Aluminium-Wismuthjodid *A. Welkow* 804. Zersetzung von Wismuthnitrat durch Wasser *A. Ditte* 1644.

Wolfram, Vorkommen *Ad. Carnot* 188. Zersetzg. des wolframsaur. Na durch Salmiak *F. Jean* 820. Wolframmineralien aus den Gruben von Meymac *A. Carnot* 1543.

Wolle, Behandlung derselben (Pat.) *R.* u. *A. Sanderson & Cie.* 193.

Wollfett, Zusammensetzung desselb. *Ernst Schulze* u. *A. Urich* 57.

Wurmsamenöl *A. Faust* u. *J. Homeyer* 1427.

X.

Xanthogallol *Stenhouse* 1550.

Xanthogenamid. Quecksilberphenylxanthogenamid *St. Stephanowitz* 692. Valeral-, Chloral-, Crotonchloral-Xanthogenamid *C. Bischoff* 1083.

Xenylamin, Constitut. *G. Schultz* 53, *A. Osten* 170.

Xylindeïn *C. Liebermann* 1102.

Xylol. Phenylxylol *P. Barbier* 1544.

Xylylsäure *E. Hepp* 1418.

Y.

Yttrium. Neutralisationswärme des Yttriumoxyds *J. Thomsen* 31.

Z.

Zinn. Verzinnen eiserner Stifte (Pat.) *W. E. Wiley* 1464. Wiedergewinnung von Zinn (Pat.) *A. Gutensohn* 1466.

Zinnober, Veränderung am Licht *C. Heumann* 750. Entschwefelung des Zinnobers bei niederer Temperatur *ders.* 752. Verschlechterg. der Farbe des Zinnobers, verursacht durch Berührung mit Kupfer u. Messing *ders.* 1486. Darstellung des Zinnobers *O. Hausamann* 1746.

Zucker. Behandlg. zuckerhaltig. Säfte (Pat.) *W. E. Gill* 194. Ueber die Eigenschaften der reinen Zuckerkohle *F. Monier* 262. Methode zur volumetrischen Glykosebestimmung *J. Macagno* 359. Zuckerraffination (Pat.) *E. T. Hughes* 658. Zuckerfabrikation (Pat.) *J. Harvey* 662. Dichte des Zuckers *Maumené* 823. Concentration von Zuckersäften (Pat.) *A. Chapman* 827, *Alleyne* 828. Zuckerarten in Kryptogamen *Müntz* 1788.

Zymose *A. Béchamp* 120.

Digitized by Google

Berichtigung zu Jahrgang IV.

No. 11. Seite 628, Zeile 7 ff.

lies:			statt: Die Analyse ergab: $(C_6H_4SHCOO)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$		
		verlangt:			verlangt:
H_2O	9.7 pCt.	9.22 pCt.	H_2O	9.7	9.72	9.67
Ba	29.97 -	30.92 -	Ba	33.45	—	33.33

Berichtigungen zu Jahrgang VII.

No. 1. Seite 78, Zeile 14 v. u. lies: „228“ statt: „22.8.“
No. 2. - 113, - 2 v. u. lies: „15670“ statt: „58670.“
No. 4. - 199, - 14 lies: „Griffith Evans Abbot“ statt: „Abbot Griffith.“
- - 201, - 4 lies: „als solchem beschriebenen, stets“ statt: „solchem stets.“
- - 203, - 22 lies: „Reactif“ statt: „Anactit.“
No. 5. - 321, - 3 v. u. lies: „braunen schmierigen“ statt: „schwarzen.“
- - 326, - 5 v. u. lies: „als Rückstand“ statt: „ein Rückstand.“
- - 327, - 9 lies: „der so gewonnene Körper“ statt: „der Körper.“
- - 328, - 7 lies: „schmilzt und, einmal“ statt: „schmilzt, und einmal.“
- - 331, - 11 v. u. lies: „1870“ statt: „870.“
- - 345 ist hinter dem ersten Absatz eine Periode einzufügen. (Vergl. Seite 605 unter Berichtigungen.)
No. 6. Seite 377, Zeile 3 v. u. lies: „Jodquecksilberkalium: Hellgelbe, flockige Fällung. Ferrocyankalium: Weisse, milchige Trübung . . . .“ statt: „Jodquecksilberkalium: Weisse, milchige Trübung . . . .“
- - 389, Zeile 10 v. u. ist der Relativsatz: „welche . . . wird“ zu streichen.
- - 414, - 8 v. u. lies: „180°“ statt: „150°.“
- - 414, - 2 u. 3 v. u. lies: O_2 82 / Cl_2 71 statt: Cl_2 71 / O_2 32
- - 488, - 10 lies: „Das feste Chloranilin kann mittelst . .“ statt: „Das feste kann mittelst . .“
No. 8. - 641 ff. lies: „91grädigen Alkohol“ statt: „80grädigen Alkohol.“
No. 9. - 695, Zeile 2 v. u. lies: „mit Chloressigsäure“ statt: „mit Strychnin.“
- - 725, - 22 lies: „Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 200°“ statt: „Erhitzen desselben auf 200°.“
- - 725, - 4 v. u. lies: „Ob die ersteren Körper“ statt: „Ob diese Körper.“
- - 725, - 9 lies: „2 Stunden auf 250° erhitzt“ statt: „2 Stunden erhitzt.“
- - 739, - 15 lies: „Jod“ statt: „Kobalt.“
- - 740, - 1 v. u. lies: „Regnauld“ statt: „Regnault.“
- - 741, - 12 v. u. lies: „Chromeisenerzsteatit“ statt: „Chromeisenerzstratit.“
- - 742, - 10 lies: „Drahtsiebe“ statt: „Drahtsieben.“
- - 742, - 28 lies: „Severance“ statt: „Leverance.“
- - 742, - 32 schalte ein: „geglüht“ nach: „Schmiedefeuer.“
- - 748, - 7 v. u. und 16 v. u. lies: „Jubbulpore“ statt: „Jubbulporn.“
- - 744, - 22 lies: „temperirter“ statt: „temporirter.“

Digitized by Google

No. 10. Seite 792, letzte Zeile (in der Anmerkung) lies: „Isobutylalkohols“ statt: „Jodbutylalkohols.“

\- - 794, erste Zeile lies: „$C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\\CO_2\end{matrix}\right\}Pb.3H_2O$“ statt: „$C_6H_4\left\{\begin{matrix}S\\CO\end{matrix}\right\}Pb.3H_2O$.“

\- - 795, Zeile 11 v. u. lies: „Metabromsulfitoluol“ statt: „Metabromtoluol.“

\- - 800, - 8 v. u. nach „Filter“ ist ein Abschnitt einzuschalten. (Vergl. Seite 956 unter Berichtigungen.)

No. 11. Seite 877, Zeile 4 v. u. (in der Anmerkung) lies: „Monaten“ statt: „Minuten.“

\- - 880, - 6 lies: „10 CC.“ statt: „100 CC.“

\- - 881, - 12 muss der Satz folgendermaassen lauten: „Da dieser Körper (Wasserstoffhyperoxyd), der bekanntlich bei Berührung mit Hefe in Wasser und Sauerstoff zerfällt, vielleicht auch bei Reduction der Indigschwefelsäure mittelst Invertzucker auftritt u. s. w.“

\- - 901, Zeile 12 lies: „2 Pb S, 3 Bi_2S_3“ statt: 2 Pb S, Bi_2S_3.“ (Vergl. Seite 1121).

No. 13. Seite 1070, Zeile 12 v. u. lies: „158°“ statt: „18°.“

\- - 1118, lies: „$C_3H_4Br_2\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl\end{matrix}$“ statt: „$C_3H_4Br\begin{matrix}C_2H_5O\\Cl\end{matrix}$.“

No. 14. \- 1334 u. 1335 lies: „Ranit, Ran, Aegirin“ statt: „Rauit, Rau, Azirin.“

\- - 1334, Zeile 5 v. u. lies: „$Al_2O_3.SiO_2+\frac{3}{4}Na_2O\atop\frac{1}{4}CaO.SiO_2+2H_2O$“ statt: „$Al_2O_3.SiO_2+\frac{3}{4}Na_2O.SiO_2+2H_2O\,\frac{1}{4}CaO$.“

\- - 1334, Z. 3 v. u. lies: „$2\left(Al_2O_3.SiO_2+\frac{\frac{3}{4}CaO}{\frac{1}{4}Na_2O}.SiO_2\right)+5H_2O$“ statt: „$2\left(Al_2O_3+\frac{\frac{3}{4}CaO}{\frac{1}{4}Na_2O}SiO_2\right)+5H_2O$.“

No. 15. \- 1362, Zeile 4 und Seite 1370, Zeile 11 lies: „R. Münch“ statt: „R. Münde.“

\- - 1367, - 7 v. u. und Seite 1369, Zeile 9 v. u. lies: „Thionaphtamsäure“ statt: „Thionaphtions.“

\- - 1372, - 12 lies: „krystallisirt“ statt: „krystallinisch.“

\- - 1398, - 5 lies: „40°“ statt: „4°“.

\- - 1398, - 2 v. u. lies: „umständlich“ statt: „unverständlich“.

\- - 1432, - 4 lies: „bekannte Brücke“ statt: „bekannten Brüder.“

\- - 1435, - 4 lies: Methyläthylbenzoësäure“ statt: „Methyläthyloxybenzoësäure.“

\- - 1461, - 2 lies: „0.479“ statt: „3.479.“

\- - 1461, - 15 v. u. lies: „$C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^4$“ statt: „$C^{15}H^{15}(C^2H^3O)O^4$.“

\- - 1462, - 16 v. u. lies: „Brugnatelli“ statt: „Perugnatelli.“

\- - 1463 lies: „Galaktin“ statt: „Gelaktin.“

No. 16. \- 1486, Zeile 6 lies: „n (C_5H_8)“ statt: „12 (C_5H_8).“

\- - 1505, - 20 lies: „Berechnet C 74.33“ statt: „Berechnet C 76.83.“

No. 18. \- 1740, - 7 v. u. lies: „pyknometrische“ statt: „gyknometrische.“

\- - 1741, - 2 lies: „2.1—2.2“ statt: „2.1.“

\- - 1741, - 5 lies: „anstehend“ statt: „entstehend.“

\- - 1741, - 7 u. 18 lies: „Liparit“ statt: „Siparit.“

\- - 1741, - 17 lies: „recente“ statt: „racente.“

\- - 1741, - 21 lies: „17.69“ statt: „17.59.“

\- - 1741, - 4 v. u. lies: „Vulcan“ statt: „Vulcano.“

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Physical Sciences Library
DATE DUE

DE APR	2 1969		
GAYLORD			PRINTED IN U.S.A.

JOURNAL

UNIVERSITY OF CA RIVERSIDE LIBRARY
3 1210 01160 1372

Digitized by Google

Digitized by Google